



**Ana Margarida Faria Pedro**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Estudo comparativo de Masterbatches de $\text{CaCO}_3$ para aplicação final em filmes de HDPE**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.<sup>o</sup> Alexandre Soares,  
Diretor Técnico, COMPONENT, Lda.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio,  
Professor Auxiliar FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Margarida Canas Mendes de Almeida Cardoso

Arguente: Eng.<sup>o</sup> João Pedro Carvalho Pereira

Vogal: Eng.<sup>o</sup> António Alexandre Paiva Soares



**FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**Setembro 2016**





FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Ana Margarida Faria Pedro**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Estudo comparativo de Masterbatches de $\text{CaCO}_3$ para aplicação final em filmes de HDPE**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.º Alexandre Soares,  
Diretor Técnico, Componit, Lda.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio,  
Professor Auxiliar FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.ª Dr.ª Maria Margarida Canas Mendes de Almeida Cardoso

Arguente: Eng.º João Pedro Carvalho Pereira

Vogal: Eng.º. António Alexandre Paiva Soares

**Setembro, 2016**



Esta dissertação está escrita sob as regras do novo acordo ortográfico.



**Estudo comparativo de Masterbatches de  $\text{CaCO}_3$  para aplicação final em filmes de HDPE.**

Copyright © Ana Margarida Faria Pedro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.





*“Sem sonhos a vida não tem brilho. Sem metas os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar os seus sonhos. Melhor é errar por tentar do que errar por omitir”.*

**Augusto Cury**



*Gostaria de dedicar esta dissertação aos meus pais, **João Pedro e Ana Maria Pedro**, pela educação e valores que me transmitiram, pelos sacrifícios que fizeram para que eu conseguisse cumprir este objetivo e por me ensinarem que com humildade, dedicação e esforço é possível alcançarmos os nossos sonhos.*



# Agradecimentos

Gostaria de deixar o meu sincero agradecimento às pessoas e instituições que tornaram possível a realização desta dissertação e que de algum modo contribuíram para a minha formação não só a nível profissional, como pessoal.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Grupo Isolago e Componit, na pessoa do Dr. Rodrigo Barros por me ter dado a possibilidade de realizar a dissertação de mestrado nas empresas do Grupo. Sem a sua disponibilidade e voto de confiança não teria sido possível concretizar este trabalho.

Ao meu orientador na Componit, Eng.<sup>o</sup> Alexandre Soares, por toda a disponibilidade ao longo destes meses, pela partilha de conhecimentos, pelo apoio e motivação e pelos conselhos dados. Obrigada!

À minha orientadora na Isolago, Eng<sup>a</sup>. Helena Sousa, que embora não me tenha acompanhado desde o início sempre se mostrou disponível para me ajudar na conclusão deste trabalho. Gostaria também de agradecer à Eng<sup>a</sup>. Rita Castanheira pela partilha de informação, útil para a concretização do trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> João Pereira, pela transmissão de conhecimentos e por ser um exemplo de profissionalismo.

À Eng<sup>a</sup> Cidália Teixeira, pela simpatia e toda a disponibilidade para me ajudar sempre que necessário.

Ao Professor Mário Eusébio, meu orientador na FCT, por toda a disponibilidade e incentivo dado ao longo destes meses, por me mostrar sempre que existem vários caminhos para alcançar um objetivo.

A todos os professores e colaboradores da FCT-UNL, que auxiliaram na realização desta dissertação, por se mostrarem sempre disponíveis para esclarecer as minhas dúvidas, e contribuírem para este trabalho com as suas partilhas de conhecimento, nomeadamente à Professora Ana Ramos, à Professora Teresa Cidade e ao Professor João Paulo Canejo, o meu Muito Obrigada! Gostaria ainda de agradecer às colaboradoras Carla Rodrigues do REQUIMTE e Ângela Machado do CENIMAT, pelo auxílio na realização dos ensaios.

Às empresas que colaboraram com a partilha de informação e resultados, que permitiu enriquecer este trabalho. À Inês Nicolau, comercial do Grupo que também contribuiu para a realização da dissertação.

A todos os colegas de laboratório da Isolago e Componit que me acompanharam durante a realização do estágio: Bruno Antunes, Mónica Almeida e Pedro Neves, pela vossa simpatia, motivação e por todos os bons momentos que me proporcionaram nestes últimos meses.

Ao João Bernardo, por tudo o que me ensinou ao longo destes meses e pela motivação que sempre me deu. Pelo espírito de equipa e companheirismo transmitido!

Ao Filipe Rocha, meu colega de estágio, por ser uma excelente pessoa, sempre disponível para me ajudar, por tudo o que partilhamos e aprendemos juntos.

A todos os colaboradores do Grupo Isolago e Componit, pela simpatia e disponibilidade para ajudar sempre que preciso.

Um agradecimento especial ao André Pereira, por ter estado presente em todos os momentos, por me mostrar que nada se consegue sem esforço e dedicação e que desistir dos nossos objetivos nunca deve ser uma opção. Por todas as palavras de incentivo para ir mais além, por todo o carinho, por seres um exemplo a seguir!

Aos meus colegas de curso que me acompanharam durante este percurso, em especial às minhas amigas Beatriz Lopes, Rita Paulino, Romana Martins e Sara Júlio por tudo o que partilhamos e superamos juntas. Às minhas meninas do *Team Etilenoglicol* Inês Salvador, Daniela Melo e Catarina Vieira, por termos sido sempre uma equipa unida, onde sobrevalenceu a amizade. Por tudo o que crescemos juntas. Por estarem comigo, SEMPRE!

Às minhas colegas de casa, que me aturaram durante estes 5 anos, Ana Margarida Aires e Catarina Vitorino, que acompanharam todas as etapas deste percurso, com quem partilhei momentos únicos que ficarão sempre na minha memória, são como uma segunda família.

Ao meu amigo de sempre, João Carlos, por ter o melhor sentido de humor que conheço, por ser um suporte. Por todas as vezes que salvaste o meu PC e por todos os programas que me desenrascaste. Acima de tudo, pelo amigo que és!

À minha família, em especial aos meus pais, por me terem permitido chegar até aqui, mesmo sabendo o sacrifício que isso representou para eles. Ao meu irmão, que sempre me motivou à sua maneira e que é um exemplo a seguir. Aos meus avós queridos, por se orgulharem de mim em todas as situações e por me motivarem mesmo sem o saberem.

Sem o contributo de cada um vós, teria sido muito mais difícil e não teria o mesmo sabor chegar aqui. ***Um enorme obrigada a cada um de vós!***

# Resumo

Na indústria dos plásticos é cada vez mais importante acompanhar o desenvolvimento do mercado, sendo necessário ter capacidade de oferecer aos clientes produtos que sejam capazes de responder às suas necessidades. A Isolago é uma empresa dedicada à produção de masterbatches que procura otimizar a sua gama de produtos de forma a acompanhar e responder às necessidades da indústria dos compostos plásticos.

A presente dissertação tem por base um estudo comparativo de três masterbatches de  $\text{CaCO}_3$ , cuja composição difere no tipo de resina transportadora utilizada. A aplicação final destes masterbatches consiste na extrusão tubular de filmes de HDPE. De forma a testar a eficácia dos masterbatches na sua aplicação final, verificou-se a existência de degradação térmica e efetuou-se a caracterização dos masterbatches através do FTIR, assim como se avaliou as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos compósitos HDPE/ $\text{CaCO}_3$ .

O estudo da degradação térmica mostrou que é importante proteger os masterbatches através da utilização de um antioxidante.

Através do estudo das propriedades reológicas dos compósitos a diferentes temperaturas, concluiu-se que a adição do  $\text{CaCO}_3$  ao HDPE provoca o aumento da viscosidade aparente do fundido causando a restrição da mobilidade molecular do polímero. O aumento da temperatura conduz ao aumento do IF e consequentemente ao aumento da mobilidade molecular.

O estudo das propriedades mecânicas do HDPE e respetivos compósitos mostrou que a adição dos masterbatches de  $\text{CaCO}_3$  diminui os valores de tração e alongamento dos compósitos comparativamente ao HDPE puro devido à fraca ligação existente entre o polímero e a carga. Na presença de um agente compatibilizante, verifica-se que este reforça as propriedades mecânicas dos compósitos até 20% de adição. O rasgamento Elmendorf e a resistência ao impacto melhoram com a adição do  $\text{CaCO}_3$ . A avaliação da cor mostrou que os filmes produzidos com o MB A e B necessitam de uma maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  para atingir a cor dos filmes produzidos com o MB C.

**Palavras-Chave:** Masterbatches,  $\text{CaCO}_3$ , HDPE, filme; propriedades mecânicas.





# Abstract

In the plastics industry it is increasingly important to keep track of the market development, being necessary to have the ability to provide to costumers, products that are able to fulfil their needs. Isolago is a company dedicated to the production of masterbatches who seeks to optimize their range of products, in a way to follow and to attend the needs of the plastic compounds industry.

This dissertation is based on a comparative study of three masterbatches of  $\text{CaCO}_3$ , whose composition differs in the type of carrier resin used. The final application of this masterbatches consists in the tubular extrusion of HDPE films. To test the efficiency of the masterbatches in their final application, it was found the existence of thermal degradation and it was made the characterization of the masterbatches trough FTIR, as well as the evaluation of thermal, rheological and mechanical properties of the HDPE/ $\text{CaCO}_3$  composites.

The study of thermal degradation showed that is important to protect the masterbatches through the utilization of an antioxidant.

Through the study of the rheological properties of the composites at different temperatures, we can conclude that the addition of  $\text{CaCO}_3$  to HDPE leads to an increase of the apparent viscosity of the melt, causing the restriction of the polymer's molecular mobility. The increase of temperature leads to increase of the IF and therefore the increase of the molecular mobility.

The study of the mechanical properties of the HDPE and its composites showed that the addition of the  $\text{CaCO}_3$  masterbatches decreases the traction and elongation values of the composites in comparison to the pure HDPE due to the weak connection between the polymer and the filler. In the presence of an coupling agent we can see that this agent enforces the mechanical properties of the composites up to about 20% of addition. The Elmendorf tear and the resistance to impact improve with the addition of  $\text{CaCO}_3$ . The colour evaluation revealed that the films produced with the MB A and B need a bigger quantity of  $\text{TiO}_2$  to accomplish the same films colours produced with the MB C.

**Keywords:** Masterbatches,  $\text{CaCO}_3$ , HDPE, film, mechanical properties.



# Índice

<b>1.Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Estado da Arte.....</b>	<b>3</b>
2.1. Polietileno.....	3
2.2. Compósitos .....	8
2.3. Cargas Minerais.....	11
2.4. Masterbatches .....	13
2.5. Extrusão de Polímeros.....	16
2.6. Propriedades dos filmes.....	19
2.7. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR .....	22
2.8. DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura .....	25
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>29</b>
3.1. Materiais.....	30
3.1.1. Polímeros .....	30
3.1.2. Carbonato de Cálcio .....	31
3.2. Métodos .....	32
3.2.1. Formulação dos Masterbatches .....	32
3.2.2. Caracterização dos Masterbatches .....	32
3.2.3. Extrusão de Filme Tubular do HDPE e respectivos compósitos.....	33
3.3. Caracterização .....	34
3.3.1. Degradação Térmica.....	34
3.3.2. Índice de Fluidez.....	35
3.3.3. FTIR .....	36
3.3.4. DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura .....	37
3.3.5. Propriedades Mecânicas dos filmes .....	37
<b>4. Resultados Experimentais.....</b>	<b>41</b>
4.1. Degradação térmica dos Masterbatches .....	41
4.2. Estudo da influência do Antioxidante no Índice de Fluidez dos MB .....	42
4.3. Influência da homogeneidade da matéria prima no processamento dos MB .....	43
4.4. Identificação dos grupos funcionais através do FTIR.....	44
4.5. Efeito da adição de CaCO <sub>3</sub> no Índice de Fluidez dos compósitos HDPE/CaCO <sub>3</sub> ...	46
4.7. Propriedades Mecânicas.....	52
4.7.1. Ensaio de tração .....	52
4.7.2. Resistência ao Rasgamento Elmendorf.....	55
4.7.3. Resistência ao impacto por queda do dardo .....	57
4.8. Avaliação da cor dos filmes.....	57
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>59</b>
<b>6. Sugestões de Trabalho Futuro .....</b>	<b>63</b>

<b>Bibliografia.....</b>	<b>65</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>69</b>

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Características Mecânicas dos filmes de Polietileno [13].	5
<b>Tabela 2.2:</b> Vibrações fundamentais observadas no espectro do Carbonato de Cálcio [43].	23
<b>Tabela 2.3:</b> Resultados das propriedades térmicas das amostras do HDPE e respectivos compósitos obtidos por [47]. NC-0 representa o HDPE puro, NC-10 representa O HDPE com a adição de 10% do masterbatch de $\text{CaCO}_3$ e NC-20 representa O HDPE com a adição de 20% do masterbatch de $\text{CaCO}_3$ .	26
<b>Tabela 3.1:</b> Propriedades físicas do polímero A.	30
<b>Tabela 3.2:</b> Propriedades físicas do polímero B.	30
<b>Tabela 3.3:</b> Propriedades físicas do HDPE.	31
<b>Tabela 3.4:</b> Composição química do carbonato de cálcio usado na formulação dos MB.	31
<b>Tabela 3.5:</b> Dados técnicos do carbonato de cálcio usado na formulação dos MB.	31
<b>Tabela 3.6:</b> Condições de processamento dos MB.	32
<b>Tabela 3.7:</b> Perfil de temperaturas no misturador.	32
<b>Tabela 3.8:</b> Perfil de temperaturas da extrusora.	32
<b>Tabela 3.9:</b> Materiais usados na formulação do MB A.	33
<b>Tabela 3.10:</b> Materiais usados na formulação do MB B.	33
<b>Tabela 3.11:</b> Caracterização do MB C.	33
<b>Tabela 3.12:</b> Perfil de temperaturas utilizadas na extrusora tubular.	33
<b>Tabela 4.1:</b> Propriedades térmicas do HDPE e respectivos compósitos.	49
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados obtidos para a cor dos filmes produzidos com os diferentes MB.	58
<b>Tabela A.1:</b> Valores do Índice de fluidez dos Masterbatches sem Antioxidante.	69
<b>Tabela A.2:</b> Valores do Índice de Fluidez dos Masterbatches com antioxidante.	69
<b>Tabela A.3:</b> Resultados obtidos para o IF do HDPE e respectivos compósitos a 190°C.	70
<b>Tabela A.4:</b> Resultados obtidos para o IF do HDPE e respectivos compósitos a 230°C.	71
<b>Tabela A.5:</b> Valores obtidos para a tensão de rotura, em MPa, para o HDPE e respectivos compósitos na DM.	82
<b>Tabela A.6:</b> Valores obtidos para a tensão de rotura, em MPa para o HDPE e respectivos compósitos na DT.	82
<b>Tabela A.7:</b> Valores obtidos para o alongamento na rotura, em %, para o HDPE os respectivos compósitos na MD.	82
<b>Tabela A.8:</b> Valores obtidos para o alongamento na rotura, em %, para o HDPE os respectivos compósitos na DT.	82
<b>Tabela A.9:</b> Valores obtidos para a resistência ao rasgamento Elmendorf, em gramas, para o HDPE puro e respectivos compósitos na DM.	83
<b>Tabela A.10:</b> Valores obtidos para a resistência ao rasgamento Elmendorf, em gramas, para o HDPE puro e respectivos compósitos na DT.	83

**Tabela A.11:** Valores obtidos para a resistência ao impacto por queda do dardo, em gramas,  
para o HDPE puro e respectivos compósitos.....83

# Índice de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura molecular do polietileno [5].	3
<b>Figura 2.2:</b> Ramificações dos vários tipos de Polietileno. (a) – Polietileno de baixa densidade; (b) – Polietileno linear de baixa densidade; (c) – Polietileno de Alta densidade. [2]	4
<b>Figura 2.3:</b> Reações de radicais livres do polietileno. Adaptado de [18]	8
<b>Figura 2.4:</b> Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação. Adaptado de [23].	9
<b>Figura 2.5:</b> Classificação dos vários tipos de compósitos. Adaptado de [23].	9
<b>Figura 2.6:</b> Esquema das etapas de formulação de um masterbatch e propriedades relevantes. Adaptado de [32].	15
<b>Figura 2.7:</b> Esquema de uma extrusora tipo parafuso. Adaptado de [33].	16
<b>Figura 2.8:</b> Esquema das diferentes zonas de um monofuso. Adaptado de [34].	18
<b>Figura 2.9 –</b> Esquema global de extrusão de filme tubular. Adaptado de [36].	18
<b>Figura 2.10:</b> Esquema de extrusão de filme tubular. Fonte [12].	20
<b>Figura 2.11:</b> Curva de tensão-deformação característica de um filme [39].	21
<b>Figura 2.12:</b> Espectro IV do Carbonato de Cálcio. Adaptado de [44]	23
<b>Figura 2.13:</b> Espectro IV dos diferentes tipos de Polietileno. Adaptado de [45]	24
<b>Figura 2.14:</b> Espectro IV dos diferentes tipos de Polietileno na gama de 1300-1400 cm <sup>-1</sup> . Adaptado de [45].	25
<b>Figura 2.15:</b> Resultados do DSC obtidos por [47]. (a): aquecimento e (b) arrefecimento. NC-0 representa o HDPE puro, NC-10 representa O HDPE com a adição de 10% do masterbatch de CaCO <sub>3</sub> e NC-20 representa O HDPE com a adição de 20% do masterbatch de CaCO <sub>3</sub> .	27
<b>Figura 3.1:</b> Extrusora tubular de produção dos filmes: zona de alimentação e fuso.	34
<b>Figura 3.2:</b> Extrusora de filme tubular: zona da fiação.	34
<b>Figura 3.3:</b> Produção do filme tubular.	34
<b>Figura 3.4:</b> Representação esquemática de um medidor de índice de fluidez. [51]	36
<b>Figura 3.5:</b> Espectrofotómetro Agilent Cary 630 [51].	37
<b>Figura 3.6 –</b> Esquema representativo de uma máquina de tração em filme. Adaptado de [39]	38
<b>Figura 3.7:</b> Representação esquemática de um equipamento de medição de resistência ao rasgamento Elmendorf [39].	39
<b>Figura 3.8:</b> Representação esquemática das dimensões, em milímetros de uma amostra usada para o ensaio de resistência ao rasgamento Elmendorf.	40
<b>Figura 3.9:</b> Representação esquemática do equipamento de resistência ao impacto [39].	40
<b>Figura 4.1:</b> Alteração na cor dos MB A e B sem antioxidante após o período de 1 hora na estufa, comparativamente ao MB C.	41

<b>Figura 4.2:</b> Alteração na cor dos MB A e B com antioxidante após o período de 1 hora na estufa, comparativamente ao MB C.....	42
<b>Figura 4.3:</b> Valores do índice de fluidez dos masterbatches com e sem antioxidante. ....	43
<b>Figura 4.4:</b> Valores de índice de fluidez de três paletes distintas do lote usado na formulação do MB A e da ficha técnica.....	44
<b>Figura 4.5:</b> Espectro IV do Masterbatch A. ....	45
<b>Figura 4.6:</b> Espectro IV do Masterbatch B. ....	45
<b>Figura 4.7:</b> Espectro IV do Masterbatch C. ....	46
<b>Figura 4.8:</b> Efeito da temperatura no MFI do HDPE puro e respetivos compósitos. ....	47
<b>Figura 4.9:</b> Curvas de aquecimento dos compósitos formulados com o MB A. ....	49
<b>Figura 4.10:</b> Curvas de aquecimento dos compósitos formulados com os MB B. ....	50
<b>Figura 4.11:</b> Curva de aquecimento dos compósitos formulados com o MB C. ....	50
<b>Figura 4.12:</b> Curvas de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB A.....	51
<b>Figura 4.13:</b> Curva de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB B. ....	51
<b>Figura 4.14:</b> Curva de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB C. ....	52
<b>Figura 4.15:</b> Valores de tensão de rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.....	53
<b>Figura 4.16:</b> Valores de tensão de rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina. ....	54
<b>Figura 4.17:</b> Valores da deformação na rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.....	55
<b>Figura 4.18:</b> Valores da deformação na rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.....	55
<b>Figura 4.19:</b> Valores da resistência ao rasgo Elmendorf para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.....	56
<b>Figura 4.20:</b> Valores da resistência ao rasgo Elmendorf para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.....	56
<b>Figura 4.21:</b> Valores da resistência ao impacto por queda do dardo para o HDPE e respetivos compósitos.....	57
<b>Figura 4.22:</b> (a) - cor do filme sem adição de pigmento. (b) - cor do filme após adição de pigmento.....	58
<b>Figura 4.23:</b> Amostras usadas para comparação da cor. ....	58
<b>Figura A.1:</b> Termograma de fusão do HDPE puro. ....	72
<b>Figura A.2:</b> Termograma de cristalização do HDPE puro.....	72
<b>Figura A.3:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB A.....	73
<b>Figura A.4:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB A. ....	73
<b>Figura A.5:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB A. ....	74
<b>Figura A.6:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB A. ....	74
<b>Figura A.7:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB A.....	75
<b>Figura A.8:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB A. ....	75



<b>Figura A.9:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB B.....	76
<b>Figura A.10:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB B. ...	76
<b>Figura A.11:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB B.....	77
<b>Figura A.12:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB B.....	77
<b>Figura A.13:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB B.....	78
<b>Figura A.14:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB B. ...	78
<b>Figura A.15:</b> Termogramas de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB A. ....	79
<b>Figura A.16:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB C. ...	79
<b>Figura A.17:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB C.....	80
<b>Figura A.18:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB C. ...	80
<b>Figura A.19:</b> Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB C.....	81
<b>Figura A.20:</b> Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB C. ...	81
<b>Figura A.21:</b> Espectro do IV do anidrido maleico. ....	84



# Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

**AO** – Antioxidante.

**ASTM** – *American Society for Testing and Materials*.

**CaCO<sub>3</sub>** - Carbonato de Cálcio.

**DM** – Direção da máquina.

**DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura.

**DT** – Direção Transversal à máquina.

**d50** – Diâmetro médio da partícula.

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.

**g** – Gramas.

**HDPE** - Polietileno de Alta Densidade.

**IF** – Índice de Fluidez.

**ISO** – International Organization for Standardization.

**LLDPE** - Polietileno Linear de Baixa Densidade.

**LDPE** - Polietileno de Baixa Densidade.

**MB** – Masterbatch.

**MPa** – Mega Pascal.

**T<sub>c</sub>** – Temperatura de Cristalização.

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de Titânio.

**T<sub>m</sub>** – Temperatura de fusão.

**X<sub>c</sub>** – Grau de Cristalinidade.

**ε** – Deformação em tração.

**ΔE** – Desvio ótico.

**ΔH<sub>m</sub>** – Entalpia de fusão.

**ΔH<sub>c</sub>** – Entalpia de cristalização.

**ΔS<sub>c</sub>** – Entropia de cristalização.



# Introdução

## 1.1. Enquadramento e Motivação do Projeto

A Isolago é uma empresa ibérica, de conceção, produção e comercialização de compostos plásticos.

As raízes da Isolago advêm de um grupo produtor de tubos e acessórios de plástico reconhecido internacionalmente – o Grupo Politejo, que em 2006 fundou a empresa para fornecer compostos de Carbonato de Cálcio e concentrados de Dióxido de Titânio ao grupo. No final de 2007, sendo a única empresa do grupo dedicada à produção de compostos plásticos, e com a visão de inovação e diversificação, característica do Grupo, a empresa tornou-se totalmente independente.

Atualmente a empresa comercializa os compostos IsoCarbo, IsoWhite, IsoColor e IsoAdditive, correspondente a concentrados de Carbonato de Cálcio, concentrados de Dióxido de Titânio, concentrados de pigmentos e concentrados de aditivos, respetivamente. Sendo que os compostos fabricados e comercializados pela empresa, destinam-se essencialmente a indústrias transformadoras de plástico.

A presente dissertação insere-se no processo de desenvolvimento de produto da Isolago, mais especificamente na otimização da gama de produtos IsoCarbo, que consiste em Masterbatches de Carbonato de Cálcio e que representa grande parte do número de vendas da empresa.

Este trabalho tem por base a comparação de três masterbatches de  $\text{CaCO}_3$ , cuja composição difere no tipo de resina transportadora utilizada, neste caso dois LLDPE de base octeno com diferentes Índices de Fluidez e um polímero constituído por unidades repetidas de propileno com uma distribuição aleatória de etileno, com propriedades elastoméricas.

É importante testar a eficácia dos masterbatches com o objetivo de verificar com qual deles se obtêm as melhores propriedades na sua aplicação final, a extrusão tubular de filmes de HDPE. Como tal, é necessário avaliar as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos compósitos HDPE/ $\text{CaCO}_3$ , assim como avaliar a cor dos filmes produzidos com os diferentes masterbatches, que se pretende o mais branco possível.

## 1.2. Estrutura do trabalho

A dissertação apresenta a seguinte estrutura:

- **Capítulo 1** - Expõe o enquadramento e a motivação da problemática em estudo;
- **Capítulo 2** - Contextualização do estado da arte do tema em estudo, nomeadamente sobre o polietileno, processo de formulação de masterbatches e abordagem das técnicas utilizadas no estudo;
- **Capítulo 3** - Apresenta-se os materiais utilizados no estudo e as suas propriedades, assim como os métodos aplicados.
- **Capítulo 4** - Apresentação dos resultados experimentais na forma de tabelas e gráficos e discussão dos mesmos;
- **Capítulo 5** - Neste capítulo são apresentadas as conclusões sobre os estudos desenvolvidos e os resultados apresentados no capítulo anterior.
- **Capítulo 6** – Identificam-se possíveis pesquisas futuras relevantes para a temática em estudo.

## Estado da Arte

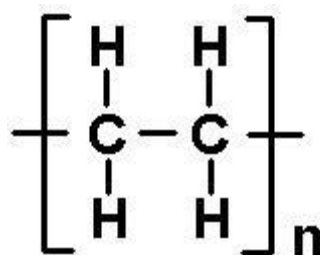
### 2.1. Polietileno

O polietileno é um polímero derivado do etileno, composto por átomos de hidrogénio e carbono ligados entre si por ligações covalentes, sendo a sua formula química  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$  [1].

A sua descoberta ocorreu em 1933 por Reginald Gibson e Eric Fawcett, através da utilização de etileno e benzaldeído a 170°C e 190 MPa, tendo sido a sua produção industrial iniciada em 1939 [2].

O mercado inicial deste polímero tinha como destino aplicações militares, servindo como isolante para materiais dielétricos. Embora tenham passado mais de 70 anos desde a primeira vez que foi produzido, este continua a ser um material bastante promissor [1,3].

O polietileno é um dos termoplásticos mais usados mundialmente, por ser um material versátil, que oferece um elevado desempenho quando comparado a outros polímeros e materiais alternativos, como metal, vidro ou papel. Caracteriza-se por ser um polímero parcialmente cristalino e flexível, estando as suas propriedades influenciadas pela quantidade existente da fase cristalina e da fase amorfa [4].



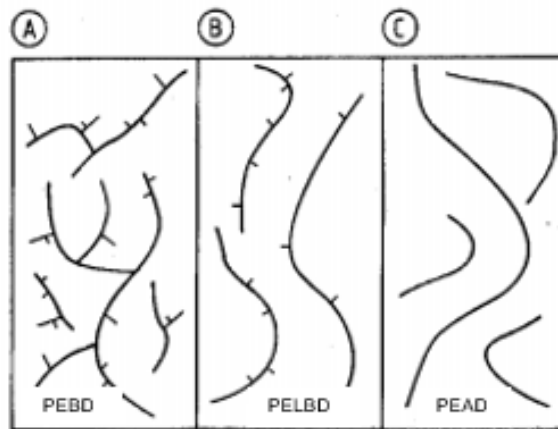
**Figura 2.1:** Estrutura molecular do polietileno [5].

Este termoplástico pode ser classificado em diferentes tipos, dependendo das condições reacionais e do tipo de catalisador usado na etapa de polimerização, podendo também ser classificado segundo a sua densidade. As principais formas do polietileno existentes são:

- Polietileno de baixa densidade (LDPE);

-Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE);

-Polietileno de alta densidade (HDPE);



**Figura 2.2:** Ramificações dos vários tipos de Polietileno. (a) – Polietileno de baixa densidade; (b) – Polietileno linear de baixa densidade; (c) – Polietileno de Alta densidade. [2]

O domínio do polietileno justifica-se pelo facto de oferecer uma combinação de propriedades que o tornam o material ideal para várias aplicações. As características mais relevantes deste polímero passam pela sua facilidade de processamento, rigidez, resistência química e à abrasão, resistência ao impacto, boas propriedades elétricas, baixo coeficiente de fricção e por absorver pouca humidade [6].

Os sectores industriais onde o PE é utilizado incluem a produção de filme tubular, tubagem, moldagem por injeção e moldação rotacional [7].

O polietileno de baixa densidade, LDPE, é produzido por polimerização através de radicais livres, como peróxidos inorgânicos ou oxigénio, sob elevadas temperaturas e pressões, nomeadamente entre 130-330°C e com pressões compreendidas entre 81-273MPa [8].

O LDPE pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Por isso, pode ser aplicado em filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentares, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas. Assim como revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras [4].

O HDPE é produzido a baixas pressões, por polimerização com catalisadores *Ziegler-Natta* (0,2-0,4MPa), que são catalisadores organometálicos, ou com catalisadores de óxido de crómio com o processo *Philips* (3-4MPa) [9].



Este polímero é bastante cristalino, dado que apresenta poucas ramificações, sendo também designado por polietileno linear, característica que o distingue do LDPE que é altamente ramificado. Devido à sua elevada dureza, resistência ao calor e resistência à tração, as aplicações deste tipo de PE abrangem uma ampla gama. Pelo processo de injeção pode destacar-se a confecção de baldes, brinquedos, jarros, tampas. Enquanto pelo processo de extrusão é usado para, isolamento de cabos de telefone, revestimento de tubos metálicos e para sacos de congelados [4,10].

O LLDPE é produzido por copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas, desde a C3 à C20, que são usadas como co-monómeros, sendo as mais comuns 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. A densidade deste polímero é controlada pela quantidade de co-monómero existente [11].

Embora o LLDPE também seja produzido com catalisadores *Ziegler-Natta*, no início dos anos 90 começou a produzir-se com catalisadores metallocenos (mLLDPE) que são mais económicos e eficientes comparativamente aos catalisadores *Ziegler-Natta*. O LLDPE difere do LDPE por possuir uma distribuição do peso molecular mais estreita e não conter longas cadeias ramificadas [1,15].

O facto do LLDPE apresentar excelentes propriedades mecânicas em filme, aliadas às suas propriedades óticas fazem com que este seja cada vez mais selecionado para a produção de filmes, comparativamente ao LDPE [4]. A comparação entre as principais propriedades mecânicas dos filmes de LDPE e LLDPE encontram-se na tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Características Mecânicas dos filmes de Polietileno [13].

Propriedade	LDPE	LLDPE
Resistência à tração (MPa)	24	37
Tensão na rotura (MPa)	6	11
Resistência ao Rasgamento (MPa)	6	10.5

Em 2001, a *Nova Chemicals Pittsburg*, desenvolveu resinas de LLDPE octeno, especialmente concebidas para aplicações em filme para área alimentar, embalagens e sacos de alça mais resistentes. Estas resinas exibem uma excelente resistência ao impacto, boa resistência ao rasgo, boas propriedades de selagem e óticas, assim como excelente estabilidade no estado fundido, auxiliando no processamento de filme [1].

Comparativamente com o HDPE, o LLDPE apresenta uma menor dureza e resistência à tração, mas por outro lado tem vantagem na resistência ao impacto e rasgamento. [4]

### **2.1.1. Polietileno reforçado com cargas**

As cargas representam um papel importante na área dos plásticos, especialmente devido aos tratamentos superficiais e revestimentos usados para conferir propriedades e melhorar os processos produtivos [14].

O carbonato de cálcio é a carga mais importante, em termos de volume de aplicação e apresenta um custo relativamente baixo. Na indústria dos plásticos, tem sido amplamente utilizado nos compostos à base PVC, de forma a diminuir o custo final do produto. No entanto é também usado nos plásticos de engenharia, que estão a tornar-se um potencial mercado nas poliolefinas, como carga de reforço, ajudando no processo, ao permitir reduções no ciclo de processamento e melhorando as propriedades mecânicas do produto.

O potencial oferecido por uma carga é determinado essencialmente pela sua composição química e também pelas suas propriedades físicas, como o tamanho e geometria, área superficial e energia superficial das partículas.

O mecanismo de reforço de uma carga depende de duas características importantes: o número de interações existente na interface entre o polímero e a carga, que são controladas essencialmente pelo tamanho reduzido das partículas em conjunto com a atividade superficial e os efeitos hidrodinâmicos da agregação das partículas e aglomeração, que estão relacionados com a tensão de corte durante o processamento.

Os compostos mais recentes, especialmente direcionados para plásticos de engenharia, podem requerer a adição de uma complexa gama de materiais, cada um com as suas próprias características, sendo que a sequência pela qual esses materiais são introduzidos na mistura é fundamentalmente importante nas propriedades finais do composto [15].

A gama de polietilenos, LLDPE, LDPE E HDPE é, cada vez mais, reforçada com quantidades consideráveis de carbonato de cálcio, através do uso de partículas de tamanho médio ( $d_{50}$  entre 2-3  $\mu\text{m}$ ), que são usadas na produção de masterbatches, nas quais é possível adicionar pigmentos como  $\text{TiO}_2$ , por exemplo. O masterbatch pode conter até cerca de 80% de carga, sendo que em aplicações que requerem o uso de outros pigmentos, é normalmente feita uma diluição do pigmento em quantidades definidas do masterbatch de acordo com fatores como cor, opacidade e brilho pretendido na aplicação final. Este tipo de masterbatches apresenta como aplicações finais a produção de filmes e sacos de plástico.

O baixo custo deste produto é um fator muito importante, no entanto o carbonato de cálcio desempenha um papel importante em várias propriedades dos filmes. Por exemplo, na extrusão de filmes com LLDPE ou LDPE, o carbonato de cálcio melhora eficiência do processo, através do aumento da velocidade de arrefecimento da bolha durante a extrusão. Para além disso auxilia a dispersão do pigmento primário e reduz o coeficiente de atrito, através do aumento da dureza superficial do filme [1,16].

Os temas referentes à utilização de cargas minerais e à formulação dos masterbatches serão abordados com maior detalhe nos capítulos 2.3 e 2.4, respetivamente.

### **2.1.2. Degradação e Estabilização do Polietileno**

#### **Degradação Térmica**

A degradação térmica ocorre quando um polímero é exposto a temperaturas elevadas numa atmosfera inerte. A degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Os fatores que influenciam a energia de ligação são: o número de ramificações da cadeia do polímero e o tipo de co-monómeros presente no polímero.

O tempo de exposição a determinada temperatura a que os polímeros estão sujeitos, assim como a velocidade de aquecimento influenciam a sua estabilidade térmica, por isso o tempo de residência a que o polímero se encontra exposto a altas temperaturas é importante para a degradação térmica [17].

#### **Degradação Química**

A degradação química pode ocorrer não só devido a agentes químicos, como também devido a contaminantes durante o processamento. A oxidação é um dos tipos mais comuns de degradação química. Pode resultar na alteração de cor, se ocorrer a temperaturas elevadas, provocando o amarelecimento do polímero [17].

#### **Degradação Mecânica**

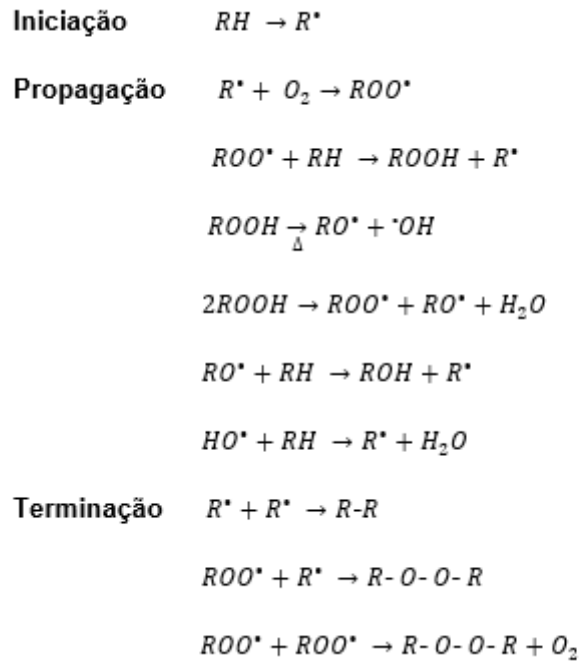
A degradação mecânica inclui os fenómenos de modificação química ou fratura devido à tensão mecânica, quer à temperatura de processamento ou à temperatura ambiente. Este tipo de degradação resulta de vários tipos de deformação aplicadas, como corte simples, compressão ou dilatação e a combinação de ambos [17].

#### **Mecanismos de Termo-Oxidação**

Os três tipos de degradação descritos podem ocorrer simultaneamente, resultando na degradação termo-oxidativa do polímero.

O esquema de reações que podem ocorrer com o polietileno, no qual  $R$  é o radical polimérico, e  $R^{\bullet}$  é o radical livre apresenta-se na figura 2.3.

Inicialmente ocorre a formação de radicais alquilo a partir do polímero  $RH$ , que podem reagir com o oxigénio, caso estejam na presença deste, e formar os radicais  $ROO^{\bullet}$ , que por sua vez captam o hidrogénio do polímero e formam hidroperóxidos,  $ROOH$ . Na presença de altas temperaturas, os hidroperóxidos decompõem-se, dando lugar aos radicais alcóxi  $RO^{\bullet}$  e hidróxi  $^{\bullet}OH$ , que ao captar o hidrogénio formam novos radicais alquilo, que podem originar outras séries de reações como a formação de cetonas e grupos insaturados.



**Figura 2.3:** Reações de radicais livres do polietileno. Adaptado de [18]

De forma a prevenir a degradação do polietileno é comum utilizarem-se estabilizantes que inibem ou retardam o processo de degradação. Esses estabilizantes são normalmente antioxidantes, que se podem dividir em primários e secundários. Os antioxidantes primários desativam os radicais livres, enquanto os antioxidantes secundários decompõem os hidroperóxidos [17].

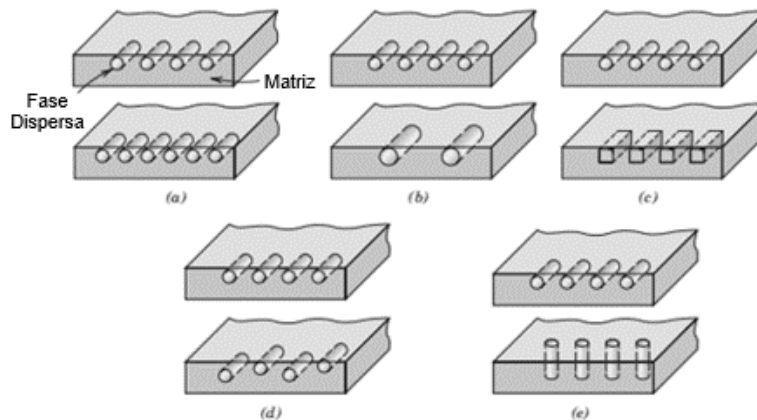
## 2.2. Compósitos

Com o avanço tecnológico ocorrido no século XX, os requisitos exigidos aos materiais modificaram-se, tendo surgido os materiais compósitos de forma a responder às necessidades dos vários segmentos industriais, com o propósito de se conseguir vantagens em relação aos materiais de engenharia convencionais. Os compósitos são utilizados pelo Homem desde a Antiguidade, embora ainda não fossem assim designados. Sendo exemplo a junção de argila e palha pelos povos Egípcios e Mesopotâmios, para construir edifícios mais fortes, comparativamente à utilização apenas de argila [19,20].

Um material compósito caracteriza-se por ser diferente dos materiais heterogêneos comuns.

Estes são materiais multifásicos, obtidos através da combinação artificial de dois ou mais componentes, denominados fases, com a finalidade de se obter um material com propriedades diferentes dos componentes que o originaram, assim como juntar as melhores características de cada componente. As fases são quimicamente diferentes entre si e separadas por uma interfase distinta. Uma das fases, a matriz é a fase primária, é contínua e é responsável por envolver e

manter o reforço que é a segunda fase. O reforço, também designado por fase dispersa, é caracterizado por possuir uma maior rigidez e dureza, o que permite melhorar as propriedades mecânicas do compósito [21,22]. Na figura 2.4 estão representadas as características das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos.



**Figura 2.4:** Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação. Adaptado de [23].

### 2.2.1. Classificação dos Compósitos

Tendo em conta os materiais constituintes e o processo de formação associado, os compósitos podem dividir-se em três grupos, nomeadamente compósitos reforçados por partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais, como representado na figura 2.5. Os compósitos podem ainda ser classificados consoante o tipo de matriz, que pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. No caso de se tratar de um compósito reforçado por partículas, a fase dispersa é equiaxial, isto é, as partículas têm dimensões semelhantes em todas as direções. Nos compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria da fibra, apresentando uma elevada razão entre o comprimento e o diâmetro ( $l/d$ ). Por último, caso exista uma combinação entre um compósito e materiais homogêneos, estes são designados compósitos estruturais [23].



**Figura 2.5:** Classificação dos vários tipos de compósitos. Adaptado de [23].

### **2.2.2. Compósitos de Matriz Polimérica**

Os compósitos poliméricos têm tido um crescimento significativo na indústria aeroespacial, marinha, automóvel e na construção, devido às suas propriedades únicas, como elevado rácio resistência/peso e resistência à corrosão. Este tipo de compósitos pode ser classificado de acordo com o tipo de polímero presente na matriz, podendo este ser um termoplástico ou termoendurecível [6].

Os compósitos de matriz termoendurecível são mais comuns, no entanto as matrizes termoplásticas oferecem algumas vantagens que levaram à sua aplicação em compósitos. Pode destacar-se um custo de fabrico menor comparativamente aos polímeros termoendurecíveis, uma vez que os termoplásticos não necessitam do processo de cura, podem ser reprocessados várias vezes e é possível a sua modelação em geometrias complexas. Apresentam ainda um desempenho superior, uma vez que, possuem elevada resistência ao impacto [20].

### **2.2.3. Compósitos reforçados com partículas**

Como referido anteriormente os compósitos reforçados por partículas estão divididos em compósitos reforçados por partículas grandes e em compósitos reforçados por dispersão, sendo que a distinção entre ambos se baseia no reforço ou mecanismo de dispersão.

O termo “grande” é usado quando as interações entre a partícula e a matriz não podem ser tratadas a nível atómico ou molecular. Em vez disso, é usado um mecanismo contínuo. Neste tipo de compósitos a fase particulada é dura e mais rígida que a matriz. As partículas do reforço tendem a restringir o movimento da fase da matriz na vizinhança de cada partícula. A matriz transfere alguma da tensão aplicada às partículas que apresentam uma fração de carga, sendo que o grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende da ligação na interface matriz-polímero.

No caso dos compósitos reforçados por dispersão, as partículas são normalmente muito mais pequenas, tendo diâmetros compreendidos entre 0,01 e 0,1 $\mu$ m (10 e 100 nm). A interação partícula-matriz que origina o reforço ocorre a nível atómico ou molecular, sendo que a matriz suporta a maior parte da carga aplicada.

As partículas pequenas dificultam ou impedem o movimento. Assim, a deformação é limitada de maneira a que o rendimento e as forças de tensão e tração, assim como a dureza sejam melhoradas [23].

## 2.3. Cargas Minerais

Cargas minerais são minerais ou rochas, que são encontrados na natureza, tais como o calcário, a mica, sílica, talco, gesso.

De acordo com o tipo de carga mineral, estas exibem propriedades diferentes e são influenciadas por diversos parâmetros, destacando-se o tamanho da partícula, a sua forma, dureza, composição química e estrutura cristalina [15,24].

As cargas minerais são usadas como reforço em compósitos com matriz polimérica pelo facto de diminuírem o custo de produção, melhorarem o processamento, controlarem a densidade, os efeitos óticos, controlarem a expansão térmica, resistência elétrica e suscetibilidade magnética, para além de melhorarem as propriedades mecânicas do produto final, como a dureza e a resistência ao rasgo [25].

É importante o desempenho da carga mineral na produção do compósito, sendo necessário ter em conta as suas propriedades mineralógicas como a composição química, a estrutura cristalina, clivagem e dureza, densidade, brilho, cor, que serão discutidas em seguida. Além disso importam as propriedades físico-químicas de superfície, a granulometria, área de superfície específica e razão de aspeto (*aspect ratio*) [15,25,26].

### 2.3.1. Propriedades Mineralógicas

Dentro das propriedades mineralógicas dos minerais que apresentam uma maior relevância na sua utilização como cargas minerais, destacam-se:

- **Composição Química:** tem influência na interação superficial com o polímero, bem como na sua resistência mecânica, propriedades químicas e físicas do compósito;
- **Estrutura Cristalina:** é importante na definição da forma e tamanho do grão mineral, ou seja, o seu hábito cristalino, que consequentemente influencia a área de superfície específica.
- **Propriedades Óticas (Índice de refração):** é importante quando a carga é usada para fabricar peças translúcidas, relativamente ao comportamento da carga face aos raios ultravioleta (UV) usados para promover ligações cruzadas em polímeros;
- **Clivagem e dureza:** estas propriedades são importantes no caso de fragmentação e posterior utilização da carga mineral. A presença de clivagem (planos preferenciais de quebra da partícula mineral) normalmente facilita o processo de fragmentação, enquanto a dureza tem reflexo direto no desgaste abrasivo no processo de extrusão, dado que, quanto maior a dureza do material, maior é a sua resistência à abrasão;

- **Densidade:** é uma característica observadas pelos fabricantes de peças com polímeros, uma vez que os minerais provocam normalmente um aumento da densidade do produto final;
- **Brilho:** esta característica deve também ser considerada, dependendo do efeito superficial pretendido para a aplicação final.
- **Cor:** A cor da carga mineral influencia a cor do produto final. O calcário, caulim e o talco com elevada brancura podem ser utilizados em compósitos que se pretenda obter uma cor branca, de forma a diminuir a utilização dos pigmentos brancos, como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .

### 2.3.2. Carbonato de Cálcio

O mineral carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , pode ser obtido a partir da exploração de jazidas como a calcita, calcário e mármore, através da moagem desses minerais e da classificação em peneiros específicos. De acordo com o grau de moagem e a respetiva classificação nos peneiros, obtêm-se cargas com diferentes tamanhos de partículas, sendo preferível tamanhos de partículas inferiores em função das melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial conferidos ao produto transformado.

Os carbonatos de cálcio de origem natural diferem entre si em função da estrutura cristalina, que por sua vez influencia a morfologia das partículas.

As principais características observáveis em carbonatos de cálcio, tanto no caso dos naturais como nos precipitados são [27]:

- **Tamanho médio da partícula:** quanto menor for o tamanho da partícula de  $\text{CaCO}_3$ , melhor é o acabamento superficial do produto final e melhores serão as suas propriedades mecânicas. No entanto, a redução do tamanho da partícula prejudica as propriedades de fluxo, pois origina maiores viscosidades do fundido.
- **Distribuição do tamanho da partícula:** a distribuição de tamanho da partícula é importante para o empacotamento do carbonato de cálcio. Quanto maior o empacotamento, maior é a possibilidade de incorporação da carga sem prejuízo excessivo das propriedades de fluxo;
- **Tamanho máximo da partícula (top cut):** é importante para as propriedades físicas e acabamento superficial do composto. A presença de partículas de tamanho excessivo relativamente às restantes pode prejudicar as propriedades mecânicas do composto, como a resistência ao impacto, como também apresentar defeitos superficiais indesejados;



- **Grau de pureza:** o grau de pureza é normalmente avaliado através do teor de insolúveis em ácido clorídrico. Enquanto o  $\text{CaCO}_3$  reage rapidamente com o ácido clorídrico, solubilizando-se, a sílica não faz o mesmo, podendo ser facilmente quantificada. Quanto maior o teor de sílica presente num carbonato de cálcio, maior é a sua dureza, o que pode levar ao desgaste prematuro dos equipamentos de processamento, como roscas, cilindros e matrizes, para além do próprio desgaste das hélices do misturador durante a preparação do composto;
- **Cor:** quanto maior o índice de brancura do carbonato de cálcio, melhor a cor do composto final, uma vez que, será menor o efeito negativo da carga. É importante que o carbonato de cálcio, principalmente no caso dos naturais, apresente uma cor constante.

## 2.4. Masterbatches

Desde o início do surgimento da indústria dos plásticos que é necessário adicionar materiais às resinas poliméricas de forma a torná-las processáveis. Os aditivos são necessários para modificar as resinas, com o objetivo de melhorar propriedades desejáveis, como a rigidez, resistência ao impacto, a dureza, resistência aos raios UV e resistência térmica, assim como atenuar propriedades indesejáveis, conseguindo-se obter produtos com maior diversidade de aplicações no seu uso final [15].

Designa-se masterbatch, MB, aos grânulos de polímero com uma elevada percentagem de aditivos, sendo esta mais elevada do que na aplicação final, na qual se adiciona normalmente 5-60% do masterbatch. Os MB têm por base uma resina transportadora, normalmente polietileno ou polipropileno, na qual se adicionam aditivos e concentrados de cor conferindo as propriedades técnicas desejáveis ao produto [28,29].

De forma a garantir que o produto corresponde às necessidades específicas nas quais será aplicado, deve garantir-se um equilíbrio de propriedades durante o processo de composição [15].

A variabilidade existente face aos tamanhos de partículas, formas e estabilidades térmicas das formulações dos aditivos obriga a avanços técnicos constantes no tratamento dos materiais e equipamentos associados ao processo de composição, de forma a garantir que se obtém uma mistura bem dispersa e distribuída no final, com taxas de produção admissíveis.

Os princípios científicos que constituem o processo de composição abrangem uma mistura distributiva, que garanta a homogeneidade na matriz polimérica, uma mistura dispersiva, que se baseia na redução dos aglomerados o máximo possível, e ainda o controlo térmico do sistema, que inclui um equilíbrio tempo/temperatura do processo, tendo em conta as propriedades reológicas do sistema polímetro/aditivo de forma a garantir a sua estabilidade.

Garante-se uma dispersão e distribuição ótimas do material quando se atinge o tamanho mínimo dos aglomerados para o qual existe distribuição uniforme em toda a área [14].

#### **2.4.1. Composição e Formulação**

O processo de formulação de um MB é determinado por várias etapas. Numa primeira fase, é necessário selecionar a resina transportadora, assim como os aditivos e corantes a usar. Esta fase do processo deve ser realizada sempre tendo em conta a aplicação final em que o MB será utilizado, assim como o tipo de processamento, de forma a que a formulação seja a mais específica possível [28].

A resina transportadora, na qual se incorporam os aditivos e corantes deve ser selecionada de acordo com o polímero no qual o MB será adicionado, uma vez que, é importante que a resina transportadora tenha uma natureza química semelhante à do polímero usado na aplicação final para que haja compatibilidade. É ainda necessário considerar o comportamento reológico do polímero de aplicação, através do conhecimento do índice de fluidez, sendo importante que ambos os polímeros apresentem uma viscosidade idêntica no estado fundido para que haja uma homogeneidade. Para além disso, o conhecimento do polímero de aplicação auxilia na seleção dos aditivos adequados, de acordo com a compatibilidade do polímero e as temperaturas de processamento. As características do produto final também devem ser tidas em conta, especificamente o tipo, forma e dimensões do produto final, de forma a conseguir-se otimizar propriedades como a dispersão e distribuição do polímero, através do ajuste dos aditivos adequados, de acordo com o processo de transformação sofrido, como extrusão e injeção [14,30].

As condições de processamento, assim como o equipamento utilizado têm uma influencia direta no processo de homogeneização do MB no polímero de aplicação. É necessário conhecer as temperaturas ótimas de processamento, tal como os tempos de residência adequados a essa temperatura, o que permite selecionar de forma mais precisa as matérias-primas, para que estas não sofram degradação durante o processamento, influenciando a qualidade do produto final, caso haja alteração da cor final, se o limite de temperatura for ultrapassado. Dessa forma, a cor é outro fator importante a considerar, sendo necessário ter em conta a cor do polímero de aplicação, que sofre alterações de polímero para polímero.

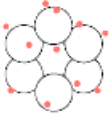
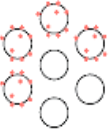
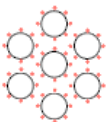
A mistura e extrusão são duas etapas importantes da produção de um masterbatch, sendo responsáveis pela dispersão e distribuição dos aditivos na resina transportadora.

A dispersão caracteriza-se pela incorporação dos aditivos, enchimento e pigmentos na resina transportadora, sendo que este processo inclui quatro etapas.

Numa fase inicial ocorre a pré-mistura dos constituintes do masterbatch, e o envolvimento da carga com o polímero, isto é, a adesão dos aditivos à resina transportadora, formando aglomerados.

A segunda etapa baseia-se na dispersão, na qual existe a separação dos aglomerados formados na etapa anterior através da ação de forças mecânicas e térmicas. Para se conseguir uma boa dispersão, é necessário que exista energia suficiente no sistema para ultrapassar as forças de atração entre as partículas. No entanto, é necessário ter em conta que demasiada energia pode levar à destruição ou alteração das propriedades da resina transportadora. Após a fase de dispersão, dá-se a distribuição dos aditivos na mistura fundida, para que ocorra a homogeneização. Por último é necessário estabilizar a mistura de forma a que não volte a existir a aglomeração dos aditivos [14,31,32].

A mistura é uma etapa muito importante no processo de formação do masterbatch, dado que tem como função distribuir o material sem destruir os componentes que constituem a mistura. A etapa do envolvimento e dispersão são processos físicos, sendo que, o processo de dispersão envolve elevadas quantidades de energia para dispersar corretamente os aditivos. Os misturadores funcionam através de forças centrífugas, de impacto e de atrito, conseguidas através da velocidade rotacional das pás, de forma a conseguir alcançar uma boa dispersão do material. É comum utilizar-se um agente compatibilizante, que possui, normalmente, uma molécula com uma extremidade apolar que se liga ao polímero e uma extremidade polar ligada aos aditivos que são muitas vezes substâncias polares [14].

Etapa do processo		Propriedades importantes na etapa de processamento
Envolvimento da carga com o polímero		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viscosidade</li> <li>▪ Polaridade</li> </ul>
Dispersão		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viscosidade</li> <li>▪ Estabilidade térmica</li> </ul>
Estabilização		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Polaridade</li> <li>▪ Compatibilidade</li> <li>▪ Viscosidade</li> </ul>

**Figura 2.6:** Esquema das etapas de formulação de um masterbatch e propriedades relevantes. Adaptado de [32].

## 2.5. Extrusão de Polímeros

A extrusão é a técnica de processamento mais usada para converter materiais termoplásticos inicialmente na forma de pó ou grânulos, numa massa fundida contínua, que é forçada a passar através de uma fiação, resultando num material com a forma pré-determinada do molde. As aplicações finais de produtos processados por extrusão incluem tubos, perfis para construção, filmes, folhas, filamentos e revestimentos para cabos elétricos [33].

A extrusão é um processo integrado, no qual a extrusora compreende um único componente da linha inteira. Cada etapa do processo de extrusão adiciona valor ao processo, influenciando por isso a qualidade do produto final. O processo de extrusão necessita de ser rigorosamente controlado, dado que alterações no perfil de temperaturas usado durante o processo de extrusão, como velocidades de puxo inadequadas ou temperatura do banho de arrefecimento inadequada influenciam o produto final, podendo implicar que este fique fora da especificação requerida pelo cliente [34].

Existem diferentes tipos de extrusoras de acordo com o seu modo de operação, contínuo ou descontínuo. Em modo contínuo existem as extrusoras de parafuso e extrusoras de tambor ou disco, enquanto as extrusoras de aríete funcionam em modo descontínuo, sendo sobretudo utilizadas em processos cíclicos, como o caso da moldagem por injeção e sopro. O tipo de extrusora mais utilizadas na indústria de polímero são as de parafuso, sendo esse o tipo de extrusora usado neste trabalho [35].

### 2.5.1. Extrusoras de Parafuso

As extrusoras de parafuso são classificadas de acordo com o número de parafuso que possuem, sendo mais comuns as extrusoras monofuso e duplo-fuso.

Tal como representado na figura 2.7, a extrusora é composta por cinco componentes principais: o sistema de acionamento, o sistema de alimentação, o conjunto do parafuso, cilindro e resistências, o conjunto formado pela cabeça da extrusora e a zona de corte e o sistema de controlo.

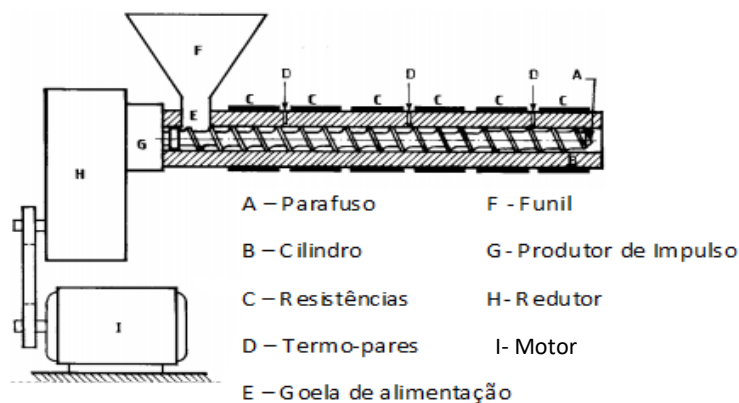


Figura 2.7: Esquema de uma extrusora tipo parafuso. Adaptado de [33].

O sistema de acionamento é constituído pelo motor, caixa de engrenagem e rolamentos de impulso. Nesta secção o motor fornece a energia necessária ao processo e permite controlar o torque e a velocidade do fuso. A energia fornecida pelo motor é transmitida ao fuso através do redutor.

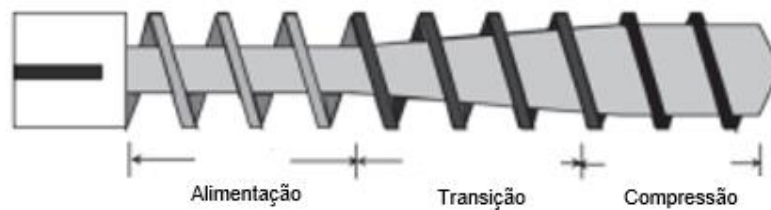
O sistema de alimentação compreende a tremonha de alimentação, goela de alimentação e a secção de alimentação do parafuso. A zona do parafuso, cilindro e sistema de aquecimento tem como função transportar a resina, misturar e fundir os grânulos, enviando-se de seguida para a zona de corte. O extrudido é transportado até ao molde, onde passa através de pressão pela fiação e é efetuado o corte do material. O sistema de controlo efetua o controlo de todo o processo de extrusão, através de um computador, que altera automaticamente alimentador, controla as temperaturas do processo e a velocidade da rosca de forma a manter a qualidade do produto [34,35].

As extrusoras são caracterizadas com base no rácio entre o comprimento e diâmetro ( $L/D$ ) do parafuso.

As extrusoras monofuso são constituídas por um único fuso que pode ser dividido em três secções distintas: a secção de alimentação, de transição e a secção de compressão, ilustradas na figura 2.8. A secção de alimentação é a zona de contacto entre o material que vai ser extrudido e o parafuso. Nesta zona, a distância entre o fundo do canal do parafuso e o cilindro é elevada para facilitar a queda do material no parafuso e o seu transporte à secção seguinte da extrusora. Na segunda secção ocorre a fusão do material, e os sulcos tornam-se mais reduzidos para facilitar o contacto entre o material e a parede do cilindro, o que promove a compressão e aquecimento, até ocorrer a fusão do material. Depois de fundido, o material é transportado até à última secção, que comprime o material, aumentando a pressão, para que este passe através da fiação, onde recebe a forma final [34].

O facto da distância entre o fundo do canal do parafuso e do cilindro ir diminuindo promove o aumento da taxa de corte, obrigando a massa fundida a deslocar-se para a saída da extrusora [33].

Este tipo de extrusoras apresenta como vantagens um custo relativamente baixo, design simples, robustez, confiabilidade e uma relação desempenho/custo favorável. No entanto, algumas das suas desvantagens estão relacionadas com o mecanismo de transporte de material no interior da extrusora, com a qualidade da mistura dos materiais que é possível atingir e com a flexibilidade do processo [35].



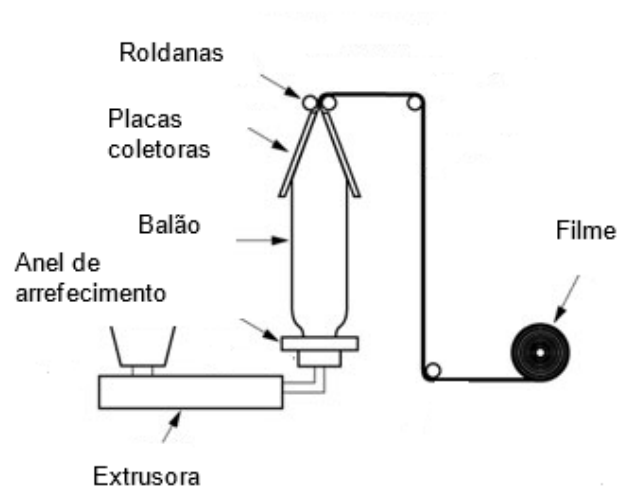
**Figura 2.8:** Esquema das diferentes zonas de um monofuso. Adaptado de [34].

As extrusoras duplo fuso, possuem dois fusos no interior do cilindro, que podem ser co-rotativos, no caso de os fusos rodarem ambos na mesma direção ou contra-rotativos, caso rodem em direções opostas. Este tipo de extrusoras surgiu com o objetivo de dar resposta às desvantagens associadas às extrusoras monofuso, sobretudo no caso em que é necessário realizar uma mistura entre polímeros ou de um polímero com aditivos [10].

### 2.5.2. Extrusão Tubular

No processo de extrusão tubular podem usar-se uma ou mais extrusoras (co-extrusão) para produzir uma ou várias camadas de filme, respetivamente. Na figura 2.9 apresenta-se um esquema dos elementos de extrusão (anel de arrefecimento, balão, placas coletoras, roldanas e filme).

As aplicações do filme tubular passam por sacos de plásticos, embalagens de bens de consumo e filmes agrícolas [12, 36].



**Figura 2.9** – Esquema global de extrusão de filme tubular. Adaptado de [36]

Neste tipo de extrusão, a fieira de filme tubular está orientada na vertical de forma a permitir a entrada do polímero fundido e de ar, pela base ou lateral. A fieira pode ter uma forma anular ou

espiral na base e anular no topo, para formar um tubo de polímero fundido. O fluxo de ar existente na saída da fieira expande o tubo de polímero e forma o balão.

A fieira em forma espiral permite uma distribuição de polímero fundido mais eficiente, o que implica uma menor deposição de polímero degradado ao longo da fieira, conseguindo-se desta forma diminuir os defeitos nos filmes.

O anel de arrefecimento, localizado no topo da fieira tem como função distribuir o caudal de ar de forma radial e paralela ao balão, para arrefecer e auxiliar a que este suba de forma uniforme até às roldanas. O balão é verticalmente puxado por duas roldanas, que são, normalmente, de borracha para diminuir o atrito entre o filme e a superfície das roldanas. É necessário considerar-se a distância entre as roldanas para que o filme não fique enrugado, aquando da sua passagem. Antes o balão chegar às roldanas este passa por duas placas coletoras com ângulo inferior a 45° para ficar achatado.

As propriedades de espessura e largura do filme estão dependentes da velocidade de rotação do parafuso, do caudal de ar e da velocidade de rotação das roldanas [12].

## **2.6. Propriedades dos filmes**

### **2.6.1. Propriedades Mecânicas dos Filmes**

As propriedades mecânicas dos filmes estão dependentes do tipo de polímero utilizado, da orientação das cadeias do polímero no filme, do arrefecimento do balão e de variáveis específicas relacionadas com a extrusão tubular do filme, como a razão de sopro e a razão de puxo [12].

A orientação das cadeias de polímero no filme resulta da combinação das tensões que as cadeias do polímero sofrem no interior e à saída da fieira. Ao longo da fieira as cadeias do polímero estão sujeitas a tensões de corte na parede, enquanto à saída da fieira estão submetidas a tensões de relaxação biaxiais, desde a formação inicial do balão até à sua formação completa.

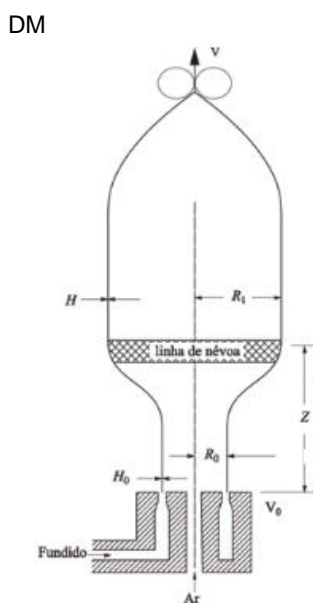
As tensões de relaxação biaxiais orientam as cadeias de polímero na direção transversal do balão (DT) e na direção longitudinal da máquina (DM). A DT relaciona-se com o sopro de ar no interior do balão e a DM com a força axial das roldanas [12,37,38].

À medida que vai subindo, o balão está sujeito a um gradiente de temperaturas. Ao atingir uma temperatura inferior à temperatura de fusão do polímero, este começa a solidificar, sob a influência das tensões biaxiais, sendo o momento a partir do qual o polímero começa a solidificar designado por linha de névoa.

Quanto maior for a temperatura do polímero à saída da fieira, maior será a orientação das cadeias do polímero na direção transversal. A temperaturas mais elevadas as cadeias do polímero movimentam-se mais facilmente, o que conduz a uma relaxação molecular mais elevada, o que faz com que o balão expanda mais facilmente na direção transversal.

Após a linha de névoa, as cadeias do polímero no balão apenas sofrem uma orientação na direção longitudinal, permanecendo o diâmetro do balão constante. A estabilidade do balão é afetada pela duração da linha de névoa, sendo que linhas de névoa maiores implicam uma menor estabilidade do balão. A densidade e o grau de cristalinidade dos polímeros influenciam a altura da linha de névoa, sendo que densidade e graus de cristalinidade superiores originam linhas de névoa maiores. [12,37,38].

Na figura 2.10 estão representadas todas as variáveis que compõem a formação de um filme tubular, na qual  $Z$  é a altura da linha de névoa,  $V$  é a velocidade do filme após a saída das roldanas,  $V_0$  é a velocidade do filme à saída da matriz,  $R_f$  é o raio final do filme,  $R_0$  é o raio do filme à saída da matriz,  $H$  é a espessura final do filme e  $H_0$  é a espessura do filme à saída da matriz.



**Figura 2.10:** Esquema de extrusão de filme tubular. Fonte [12]

A razão de puxo e a razão de sopro são variáveis controláveis pelo operador da extrusora. A razão de puxo é controlada pela velocidade das roldanas, enquanto a razão de sopro é controlada pela entrada de ar na fieira.

As propriedades mecânicas, nomeadamente resistência ao impacto, resistência ao rasgamento Elmendorf, e tração e alongamento são medidos na direção transversal e longitudinal do filme.



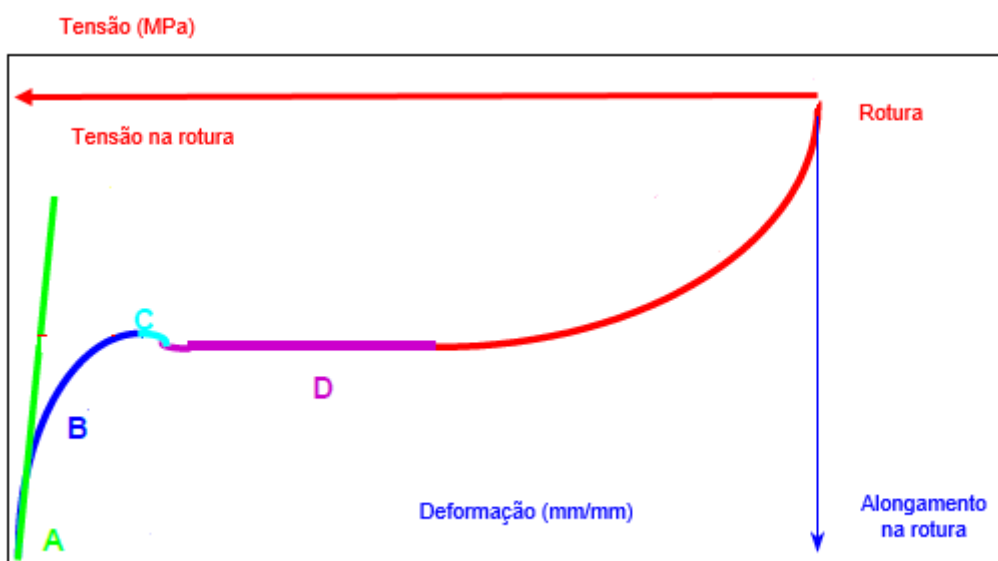
O ensaio de resistência ao impacto determina a energia necessária para fraturar o filme, através da queda de um dardo. O rasgamento Elmendorf caracteriza-se pela energia necessária para propagar um rasgo no filme, através da quebra das cadeias do polímero. Quanto à resistência à tração, esta determina a tensão máxima a que o filme resiste até ocorrer a quebra das moléculas.

Quando a orientação das cadeias do polímero é superior na DT, que está associada a maiores razões de sopro, tem como consequência uma maior resistência ao impacto e à tração na DT e uma maior resistência ao rasgamento na DM. Contudo, no caso de maiores orientações das cadeias na DM, associado a elevadas razões de puxo, implica uma maior resistência ao impacto e à tração na DM e maior resistência ao rasgo na DT [38].

Na figura 2.11 pode observar-se um gráfico representativo da curva de tensão-deformação de um filme. A zona A, caracteriza-se por ser a zona elástica, na qual há a recuperação da deformação quando a tensão é removida. Nesta região apenas a região amorfa da constituição do filme exibe deformação, no entanto é capaz de recuperar, voltando à sua forma inicial, quando a tensão é removida. A região cristalina do filme não sofre qualquer deformação nesta região.

Na região B inicia-se uma ligeira deformação. Nesta zona, as regiões amorfas começam a ser esticadas o bastante para impedir a sua recuperação total, quando a tensão é removida, produzindo uma mudança de dimensão. As regiões cristalinas, nesta fase ainda não sofrem deformação. No ponto C, ocorre a tensão de cedência, na qual é ultrapassado o limite de elasticidade. A região D é definida como a zona de escoamento, onde as regiões cristalinas começam a sofrer alguma deformação.

Na última região da curva de tensão-deformação, a deformação existente faz com que as regiões cristalinas que estão conectadas a ligar as moléculas comecem a desdobrar rapidamente, até ocorrer a rotura do filme [39].



**Figura 2.11:** Curva de tensão-deformação característica de um filme [39].

## 2.7. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

A espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se na vibração das ligações químicas entre os átomos de uma molécula. O espectro IV é normalmente obtido fazendo passar radiação infravermelha através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente que é absorvida numa energia específica. O gráfico resultante desta interação relaciona a intensidade da radiação absorvida com o comprimento de onda dessa radiação.

O equipamento utilizado para obter os espectros designa-se por espectrómetro de infravermelho, sendo o FTIR – Espectrómetro de Infravermelho de Transformada de Fourier.

Para uma molécula apresentar absorções no infravermelho, deve possuir uma característica específica, isto é, o seu momento dipolar elétrico deve alterar-se durante a vibração, expandindo-se e contraindo. [40,41]

No entanto, nem sempre todos os modos de vibração possíveis correspondem ao número de bandas observadas no espectro, uma vez que, nem todos os tipos de vibração podem ser excitados por radiação IV.

No espectro de IV parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte passa através desta, ou seja, é transmitida. O resultado representa o espectro molecular de absorção e transmissão, criando uma “impressão digital” da amostra, pois tal como uma impressão digital não existem dois espectros iguais para estruturas moleculares diferentes. Desta forma, o espectro de IV pode ser representado em termos de absorvância ou transmitância, em função do número de onda.

A transmitância (T) é dada pela razão entre a intensidade da radiação que consegue atravessar a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

Por outro lado, a absorvância é a capacidade que uma amostra apresenta para absorver uma determinada radiação, sendo por isso o inverso da transmitância.

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.2)$$

Segundo a Lei Lambert-Beer, a absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente e à espessura.

$$A = \varepsilon \iota c \quad (2.3)$$

Onde A é a absorvância da solução, c é a concentração e  $\iota$  a espessura da amostra. O fator  $\varepsilon$  é a absortividade molar que é característica da espécie analisada.

Através da Lei de Lambert-Beer é possível realizar uma análise quantitativa do espectro, pois para um mesmo comprimento de onda, considerando que o percurso ótico é constante (espessura igual), existe uma relação linear entre a intensidade de um pico e a concentração da espécie absorvente, permitindo estimar a concentração de uma amostra a partir dos espectros de IV.

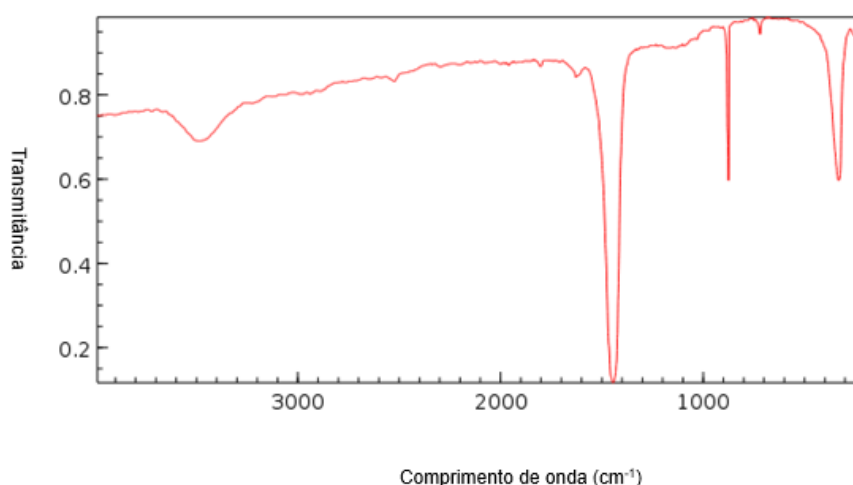
O FTIR apresenta como vantagens em relação às restantes técnicas de dispersão existentes o facto de se conseguir obter os espectros mais rapidamente, dado que as informações das frequências são medidas simultaneamente em questões de segundos, tem uma maior sensibilidade, dado que os detetores utilizados são mais sensíveis apresentando níveis de ruído nas amostras mais baixo. É também mecanicamente mais simples e é calibrado internamente, não necessitando de calibração por parte do utilizador [42].

### Caracterização do Carbonato de Cálcio por IV

O espectro do carbonato de cálcio está representado na figura 2.12. Pode observar-se um amplo pico de absorção na região dos  $1453\text{ cm}^{-1}$ , que representa o estiramento da ligação C-O do carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ , assim como uma banda menos intensa aos  $873\text{ cm}^{-1}$  representativa do modo de flexão do carbonato de cálcio, como representado na tabela 2.2 [43].

**Tabela 2.2:** Vibrações fundamentais observadas no espectro do Carbonato de Cálcio [43].

Denominação das vibrações	Comprimento de onda
Deformação angular fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$	$873\text{ cm}^{-1}$
Estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(\text{CO})$	$1453\text{ cm}^{-1}$
Deformação angular no plano $\delta_a(\text{OCO})$	$712\text{ cm}^{-1}$



**Figura 2.12:** Espectro IV do Carbonato de Cálcio. Adaptado de [44]

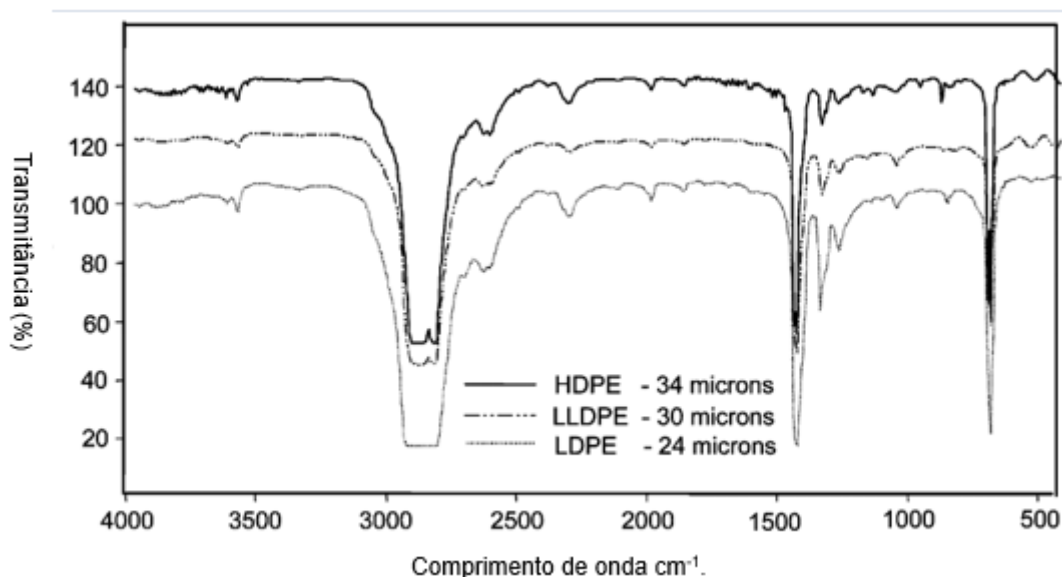
## Caracterização do Polietileno por IV

O primeiro passo na caracterização do polietileno é determinar a classe ou morfologia do material: HDPE, LDPE e LLDPE. Através da análise dos espectros IV do polietileno é possível identificar diferenças subtis para as diferentes formas deste polímero.

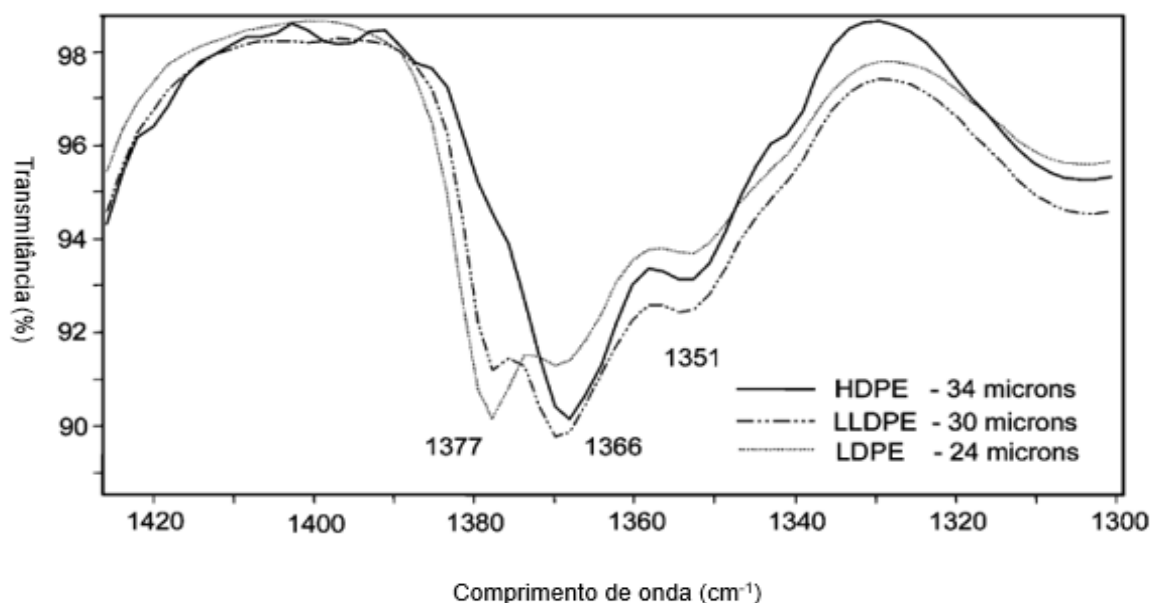
Gulmine et Al. [45] estudou as variações existentes nos vários espectros do polímero, tendo obtido os resultados obtidos nas figuras 2.13 e 2.14. É possível verificar que todos os tipos de polietileno apresentam absorvem na mesma gama de comprimento de onda, variando apenas em termos de intensidade, pelo facto de no estudo ter utilizado amostras em filme, com diferentes espessuras.

Segundo [45], e como representado na figura 2.14 na região entre  $1300\text{-}1400\text{cm}^{-1}$  podem observar-se diferenças no padrão de absorvância das amostras. Atribuem-se três bandas aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . A banda I esta na gama dos  $1377\text{ cm}^{-1}$ , a banda II aos  $1366\text{ cm}^{-1}$  e a banda III aparece aos  $1351\text{ cm}^{-1}$ . A maior diferença entre os polietilenos é o seu grau de ramificações, isto é, o número e tamanho das ramificações.

No caso do LDPE a banda na região dos  $1400\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$  apresenta três picos, enquanto no caso do HDPE são visíveis apenas dois picos. No caso de não ser visível o pico nos  $1377\text{ cm}^{-1}$  trata-se de um HDPE. O LDPE e LLDPE apresentam ambos este pico, apesar de a intensidade do pico ser maior para o LDPE. No caso do LDPE, é possível verificar que a banda I é mais forte que a banda II, verificando-se o contrário para o LLDPE. A banda III está presente para todos os tipos de PE [45].



**Figura 2.13:** Espectro IV dos diferentes tipos de Polietileno. Adaptado de [45]



**Figura 2.14:** Espectro IV dos diferentes tipos de Polietileno na gama de 1300-1400 cm<sup>-1</sup>. Adaptado de [45]

## 2.8. DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) consiste numa técnica térmica que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

As transições de primeira ordem apresentam uma variação de entalpia, endotérmica ou exotérmica e originam picos nas curvas de DSC. No caso de se tratar de transições de segunda ordem estas caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, no entanto sem variações de entalpia, por isso não se geram picos nas curvas de DSC, apresentando apenas um deslocamento da linha de base [46].

Elleithy et Al [47] estudou as propriedades térmicas de compósitos HDPE/Micro Carbonato de Cálcio, tendo obtido os resultados apresentados na figura 2.15 e na tabela 2.3.

Os estudos realizados por Elleithy et Al. [47] mostram que a adição de carbonato de cálcio à matriz de HDPE provoca um ligeiro aumento na temperatura de fusão dos compósitos.

Segundo Chafidz et Al. [48], o grau de cristalinidade também conhecido como índice de cristalinidade,  $X_c$ , do HDPE e dos respetivos compósitos pode ser calculado com base nas seguintes equações:

$$X_c(HDPE) = \frac{\Delta H^*(HDPE)}{\Delta H^0(HDPE)} \quad (2.4)$$

$$X_c(\text{compósito}) = \frac{\Delta H^*(\text{compósito})}{(1-w)\Delta H^0(\text{HDPE})} \quad (2.5)$$

Sendo que,  $\Delta H^*(\text{HDPE})$  e  $\Delta H^*(\text{compósito})$  são os calores de fusão (J/g) experimentais do HDPE puro e dos compósitos, respetivamente. Na equação 4.5  $w$  representa a fração em peso de carbonato de cálcio presente no compósito e  $\Delta H^0(\text{HDPE})$  é o calor de fusão do HDPE 100% cristalino, referido na literatura, como sendo 292,6 J/g.

Pela tabela 2.3 verifica-se que a incorporação do carbonato de cálcio nas amostras dos compósitos resulta numa diminuição da entalpia de fusão que, segundo o autor, significa que o calor necessário para fundir o polímero é menor, traduzindo-se numa diminuição dos consumos de energia e consequentemente na diminuição dos gastos monetários no processo de extrusão.

Segundo os resultados obtidos por [47], o índice de cristalinidade diminui com a adição do Carbonato de Cálcio, o que segundo o autor está relacionado com a presença da carga, que restringe o movimento das cadeias do polímero, resultando numa redução do volume/espaco disponível para ser ocupado pelas macromoléculas, o que leva a um crescimento retardado dos cristais.

A redução destas alterações conformacionais durante o processo de cristalização foram estimadas a partir da redução da entropia de cristalização,  $\Delta S_c$ , que é dada pela equação 4.6.

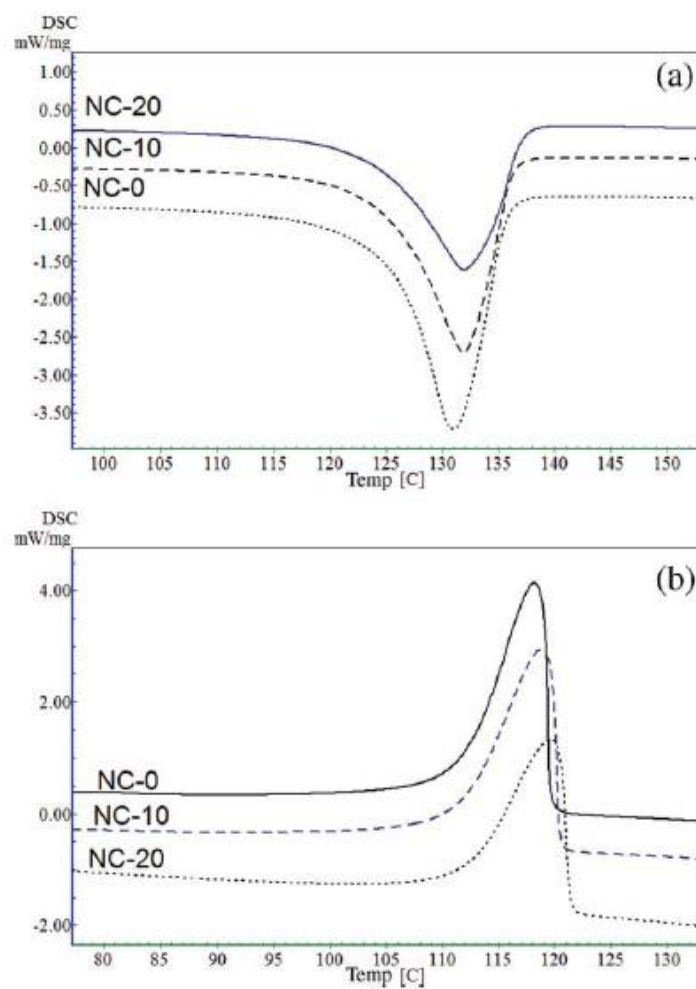
$$\Delta S_c = \frac{\Delta H_c}{T_c} \quad (2.6)$$

Sendo,  $\Delta H_c$  a entalpia de cristalização e  $T_c$  a temperatura de cristalização.

Como é possível verificar pela tabela 2.3, a entropia de cristalização  $\Delta S_c$  diminui com o aumento da percentagem de  $\text{CaCO}_3$ . A redução da entropia de cristalização corresponde à redução do espaço disponível para as macromoléculas.

**Tabela 2.3:** Resultados das propriedades térmicas das amostras do HDPE e respetivos compósitos obtidos por [47]. NC-0 representa o HDPE puro, NC-10 representa O HDPE com a adição de 10% do masterbatch de  $\text{CaCO}_3$  e NC-20 representa O HDPE com a adição de 20% do masterbatch de  $\text{CaCO}_3$ .

Sample	$T_m$ (°C)	$X_r$	$\Delta S_c$ (J/g °C)
NC-0	130.9 ± 0.5	1.00	2.43 ± 0.1
NC-10	131.9 ± 0.5	0.89 ± 0.6	2.16 ± 0.1
NC-20	131.3 ± 0.5	0.87 ± 0.6	1.86 ± 0.1



**Figura 2.15:** Resultados do DSC obtidos por [47]. (a): aquecimento e (b) arrefecimento. NC-0 representa o HDPE puro, NC-10 representa O HDPE com a adição de 10% do masterbatch de  $\text{CaCO}_3$  e NC-20 representa O HDPE com a adição de 20% do masterbatch de  $\text{CaCO}_3$ .





## Materiais e Métodos

Este trabalho consiste num estudo comparativo de três tipos de masterbatches de carbonato de cálcio, cuja formulação difere no tipo de resina transportadora utilizada, neste caso dois LLDPE de base octeno com diferentes índices de fluidez e um polímero constituído por unidades repetidas de propileno com distribuição aleatória de etileno, com propriedades elastoméricas, que têm como aplicação final a produção de compósitos HDPE/CaCO<sub>3</sub>, formados através de extrusão tubular.

Por questões de confidencialidade não serão divulgados os nomes técnicos dos polímeros usados na formulação dos MB, sendo estes designados ao longo do trabalho por polímero A, B e C, tal como os respectivos masterbatches. O masterbatch C não foi formulado na empresa, tendo sido fornecido por um cliente para ser usado como termo de comparação de propriedades.

Verificou-se a existência de degradação térmica dos masterbatches, dado que a alteração de cor do MB durante o processo de extrusão tubular influencia a cor final dos filmes, que se pretendem o mais branco possível. Analisou-se a variação do índice de fluidez dos masterbatches, antes e após a adição de antioxidante de forma a verificar se houve alteração no valor deste parâmetro que indicie a degradação dos MB.

Realizou-se a caracterização dos grupos funcionais presentes nos MB recorrendo ao FTIR.

Numa segunda parte do trabalho desenvolvido, o objetivo passou por testar a adição dos MB em várias percentagens, nomeadamente 10%, 20 e 30% ao HDPE usado para produzir os filmes.

Avaliou-se o perfil reológico do HDPE e dos respetivos compósitos recorrendo à análise do índice de fluidez, a diferentes temperaturas (190°C e 230°C). De forma a avaliar as propriedades térmicas do HDPE e dos compósitos recorreu-se ao método de calorimetria diferencial de varredura – DSC.

Avaliaram-se as propriedades mecânicas dos compósitos, através de ensaios de tração e alongamento, resistência à propagação do rasgo Elmendorf e resistência ao impacto.

Por último, avaliou-se a cor final dos filmes, de forma a verificar com qual dos MB se obtém uma cor mais branca, de forma a diminuir a adição de pigmento, TiO<sub>2</sub>.

Todos os ensaios foram realizados nas empresas do grupo, nomeadamente Isolago e Composit à excepção dos ensaios relativos às propriedades mecânicas, que foram realizados nas instalações laboratoriais de um dos clientes e nos laboratórios do Departamento de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura de foram realizados no REQUIMTE, na FCT-UNL.

### 3.1. Materiais

No caso em estudo usaram-se dois tipos diferentes de poliolefinas para a formulação dos Masterbatches A e B.

#### 3.1.1. Polímeros

##### Polímero A

O polímero A é um LLDPE octeno, indicado pelo fornecedor devido às suas características de fluidez, com boas propriedades de resistência ao impacto e elevada capacidade de absorção de carga. Na tabela 3.1 estão as propriedades físicas do polímero.

**Tabela 3.1:** Propriedades físicas do polímero A.

Propriedade	Unidade	Valor	Método de teste
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	920	ASTM D792
Índice de Fluidez <sup>1</sup>	g/10min	25±5	ISO 1133

##### Polímero B

O polímero B é composto principalmente por unidades repetidas de propileno isotático distribuídas aleatoriamente em etileno, produzido com catalisador metaloceno. Tem excelentes propriedades elastoméricas. Segundo o fornecedor, é particularmente útil para compostos termoplásticos que requerem uma boa dispersão da carga. As propriedades do polímero encontram-se registadas na tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Propriedades físicas do polímero B.

Propriedade	Unidade	Valor	Método de teste
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	863	ASTM D1506
Índice de Fluidez <sup>1</sup>	g/10min	9±5	ASTM D1238
Percentagem de etileno <sup>2</sup>	%	15±5%	Método interno

<sup>1</sup> Valor disponibilizado pelo fornecedor, nas condições de 190°C e 2,16 kg;

<sup>2</sup> Percentagem em peso;

## HDPE

O polímero utilizado na extrusão dos filmes é um HDPE. Este polímero apresenta um baixo índice de fluidez e uma estreita distribuição de peso molecular. A sua estrutura molecular permite alcançar o máximo das propriedades mecânicas para a produção de filmes. As suas propriedades físicas encontram-se na tabela 3.2.

**Tabela 3.3:** Propriedades físicas do HDPE.

Propriedade	Unidade	Valor	Método de teste
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	948	ISO 1183
Índice de Fluidez <sup>1</sup>	g/10min	0,65	ISO 1133

<sup>1</sup> Valor disponibilizado pelo fornecedor, nas condições de 190°C e 2,16 kg;

### 3.1.2. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio usado na formulação dos masterbatches é comercializado em pó, muito fino, revestido superficialmente e produzido a partir de calcário cristalino branco, indicado para aplicações em plásticos, nomeadamente poliolefinas. A sua composição química e dados técnicos estão registados nas tabelas 3.4 e 3.5, respetivamente.

**Tabela 3.4:** Composição química do carbonato de cálcio usado na formulação dos MB.

Composição Química	Valor	Unidade
CaCO <sub>3</sub>	99	%
MgCO <sub>3</sub>	0,55	%
Fe <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05	%
Insolúveis em HCl	0,2	%

**Tabela 3.5:** Dados técnicos do carbonato de cálcio usado na formulação dos MB.

Dados técnicos do produto	Valor	Unidade	Método de Teste
Resíduo num peneiro de 20 µm	<0.025	%	ISO 787/7
Diâmetro médio (d50%)	1.9	µm	ISO 787/7
Partículas inferiores a 2 µm	53	%	ISO 787/7
Brancura Ry (C/2°)	91.7	%	DIN 53163
Brancura R457	87.5	%	ISO 2469

Densidade	2.7	g/ml	ISO 787/10
-----------	-----	------	------------

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Formulação dos Masterbatches

Os masterbatches foram produzidos numa extrusora duplo fuso da marca *Farrel CP 2500V SERIES II*.

As condições de processamento do material encontram-se na tabela 3.6 e o perfil de temperaturas usado nas tabelas 3.7 e 3.8. As condições foram mantidas para todas os MB.

**Tabela 3.6:** Condições de processamento dos MB.

Condições de Processamento		
Condições da Máquina	Velocidade do Misturador (rpm)	590 ( $\pm 10$ rpm)
	Temperatura da massa no misturador ( $^{\circ}\text{C}$ )	124
	Velocidade da Extrusora (rpm)	25 ( $\pm 5$ rpm)
	Temperatura da massa na extrusora ( $^{\circ}\text{C}$ )	40 ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ )
	Pressão da extrusora (bar)	6 ( $\pm 2$ bar)
	Temperatura da água de arrefecimento ( $^{\circ}\text{C}$ )	70 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Rotação das lâminas (rpm)	1800

**Tabela 3.7:** Perfil de temperaturas no misturador.

Perfil de Temperaturas do misturador ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zona 1	120 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Zona 2	130 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Zona 3	140 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )

**Tabela 3.8:** Perfil de temperaturas da extrusora.

Perfil de Temperaturas da extrusora ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zona 1	80 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Zona 2	200 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Zona 3	220 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Zona 4	220 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Adaptador	245 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )
	Cabeça	240 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )

### 3.2.2. Caracterização dos Masterbatches

Apresentam-se nas tabelas 3.9 a 3.10 os materiais usados nas formulações dos masterbatches A e B respetivamente. O MB C foi fornecido por um cliente e por essa razão, a sua caracterização

foi realizada através de medição do teor de cinzas e através de FTIR, estando a identificação dos materiais presente na tabela 3.11.

**Tabela 3.9:** Materiais usados na formulação do MB A.

<b>Formulação MB A</b>	
Polímero A	15±5%
Carbonato de Cálcio	80±5%

**Tabela 3.10:** Materiais usados na formulação do MB B.

<b>Formulação MB B</b>	
Polímero B	15±5%
Carbonato de Cálcio	80±5%

**Tabela 3.11:** Caracterização do MB C.

<b>Caracterização do MB C</b>	
LLDPE octeno	15±5%
Carbonato de Cálcio	80±5%

### 3.2.3. Extrusão de Filme Tubular do HDPE e respetivos compósitos

Para a extrusão dos filmes utilizou-se uma extrusora monofuso do laboratório da Isolago, da marca *Fivex*, representada na figura 3.1. A zona da fieira e a produção do filme estão representadas nas figuras 3.2 e 3.3, respetivamente.

A temperatura é controlada em cinco zonas da extrusora. As zonas 1 a 3 situam-se no cilindro enquanto as zonas 4 e 5 estão situadas na fieira. Esta extrusora apresenta uma relação de comprimento/diâmetro (L/D) =29. Utilizou-se uma velocidade de puxo de 5, indicada para filmes de PE. As temperaturas utilizadas na extrusora encontram-se na tabela 3.13.

**Tabela 3.12:** Perfil de temperaturas utilizadas na extrusora tubular.

<i>Temperatura</i>	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Zona 3</i>	<i>Zona 4</i>	<i>Zona 5</i>
°C	170	200	200	200	200



**Figura 3.1:** Extrusora tubular de produção dos filmes: zona de alimentação e fuso.



**Figura 3.2:** Extrusora de filme tubular: zona da fieira.



**Figura 3.3:** Produção do filme tubular.

### 3.3. Caracterização

De seguida apresentam-se os métodos usados na caracterização dos masterbatches e compósitos.

#### 3.3.1. Degradação Térmica

De forma a averiguar a existência de degradação térmica dos masterbatches colocou-se os vários MB numa estufa da marca *Heraeus*, com atmosfera controlada durante 1 hora à

temperatura de 200°C. Após o período na estufa comparou-se visualmente a cor com a cor inicial do masterbatch, de forma a averiguar a necessidade de utilizar um antioxidante adequado na formulação de forma a proteger o composto de degradação térmica e a melhorar a sua qualidade.

### 3.3.2. Índice de Fluidez

O índice de fluidez é uma técnica amplamente utilizada na indústria de polímeros para caracterizar as propriedades de fluxo dos polímeros, dado que se trata de uma técnica simples e rápida. Este é um parâmetro definido empiricamente, sendo inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de corte específicas, de acordo com as condições operacionais. Assim, está dependente das propriedades moleculares como o peso molecular e as ramificações, tal como a distribuição destas mesmas propriedades [49].

Define-se como a massa (MFI, *Melt Flow Index*) de material que flui num cilindro de um plastómero através de uma fiação em 10 minutos, sob condições de predefinidas de carga e temperatura, sendo o resultado obtido em g/10 min. Na figura 3.4 está representado o esquema de um medidor de índice de fluidez.

No caso em estudo, determinou-se o índice de fluidez dos masterbatches a 190°C e 5kg, de forma a verificar as diferenças no IF destes. Utilizou-se também o MFI para fazer a caracterização reológica do HDPE puro e dos respetivos compósitos, a 190°C e 230°C.

Primeiramente, antes da utilização do equipamento foi necessário verificar se o cilindro se encontrava limpo, assim como a fiação para não existir obstrução da passagem do material, removendo resíduos que se poderiam encontrar no interior do capilar. Seguidamente selecionou-se a temperatura e o peso aplicado, tendo-se introduzido o valor da densidade do material. Introduziram-se os grânulos de material no cilindro, sendo estes comprimidos com o auxílio de um pistão, iniciando-se o ensaio. O tempo de pré-aquecimento selecionado foi de 240s. O medidor de fluidez utilizado nos ensaios foi um Ceast SPA MF Modular, da Instron.

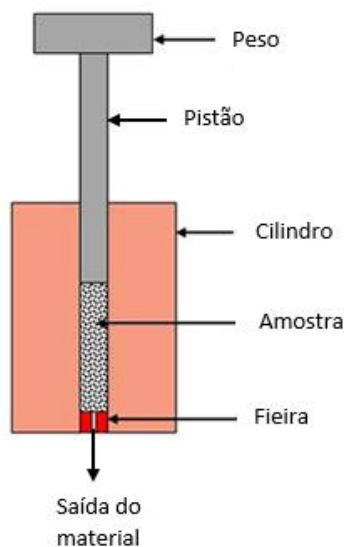
O índice de fluidez em massa (MFI), expresso em gramas por 10 minutos é dado pela equação 3.1.

$$MFI(T, m_{nom}) = \frac{A \cdot t_{ref} \cdot l \cdot \rho}{t} \quad (3.1)$$

Onde,  $A$  é a área da secção transversal do pistão e do cilindro em  $\text{cm}^2$ ,  $t_{ref}$  é o tempo de referência, 10 minutos, em segundos,  $l$  é a distância pré-determinada percorrida pelo pistão em cm,  $\rho$  é a densidade do material fundido em  $\text{g/cm}^3$ ,  $t$  é o tempo medido em segundos. O resultado do índice de fluidez é efetuado pelo próprio equipamento, tendo sido determinada previamente a densidade do material. Efetuou-se a pesagem da amostra ao ar e em água, utilizando-se a seguinte expressão para a determinação da densidade:

$$\rho_m = \rho_{agua} * \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{agua}} \quad (3.2)$$

Onde  $\rho_m$  e  $\rho_{agua}$  são a densidade do material e a densidade da água, respetivamente, em g/cm<sup>3</sup>,  $m_{ar}$  é a massa, em g, pesada ao ar e  $m_{agua}$  é a massa aparente em g, pesada dentro de água. O valor da densidade foi obtido realizando a média das três amostras para cada material.



**Figura 3.4:** Representação esquemática de um medidor de índice de fluidez. [51]

### 3.3.3. FTIR

Utilizou-se um espectrómetro de IV com transformada de Fourier da Agilent Technologies, modelo *Agilent Cary 630*, idêntico ao representado na figura 3.5 com respetivo software, Microlab para obter os espectros dos Masterbatches em estudo de forma a realizar a identificação dos grupos funcionais. A gama de número de onda utilizado foi desde 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

O equipamento foi utilizado em módulo ATR – refletância total atenuada, e a amostra foi utilizada em grão, sem requerer uma preparação prévia, dado que o equipamento disponibiliza dois adaptadores comutáveis de acordo com o tipo de amostra, sólida, pó, gel ou líquido. Antes de cada utilização garantiu-se a limpeza do cristal, tendo-se introduzido de seguida a amostra e recolhido o espectro do composto.





**Figura 3.5:** Espectrofotômetro Agilent Cary 630 [51].

#### **3.3.4. DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura**

De forma a estudar as propriedades térmicas do HDPE e dos compósitos HDPE/CaCO<sub>3</sub>, realizaram-se ensaios de calorimetria diferencial de varredura. O equipamento utilizado foi um *Setaram DSC 131*. A massa de amostras utilizada foi na ordem dos 6-15 mg. Cada uma das amostras foi colocada num cadinho, sendo depois colocada na câmara de ar do DSC à pressão atmosférica. Para obter a informação acerca das propriedades térmicas, foi utilizado o seguinte programa de temperaturas: num primeiro varrimento de aquecimento, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5°C/min desde a temperatura ambiente até 200°C (acima da temperatura de fusão da amostra), sendo que permaneceram nesta temperatura durante cerca de 10 minutos. Este passo é realizado por forma eliminar o registo térmico e de processamento da amostra. De seguida, as amostras foram arrefecidas até à temperatura ambiente, também a uma taxa de 5°C/min (varrimento de arrefecimento).

#### **3.3.5. Propriedades Mecânicas dos filmes**

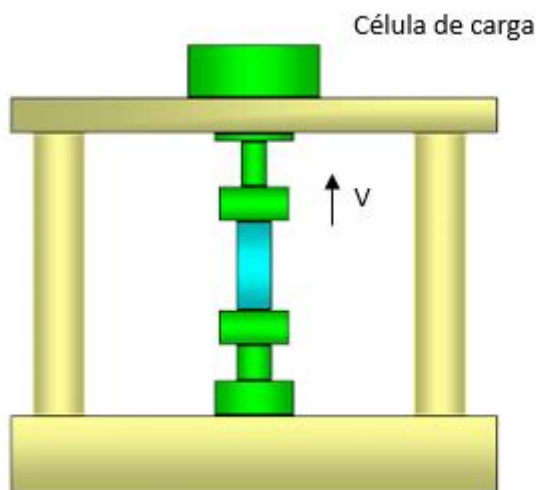
##### **Resistência à tração**

O ensaio de resistência à tração é um dos mais utilizados na indústria, dado a sua facilidade de execução e a utilidade dos resultados, os quais fornecem uma ampla quantidade de informação.

No ensaio de tração submete-se um corpo de prova a um esforço que o alonga até ocorrer a sua rotura.

Para a realização dos ensaios de tração dos filmes foi necessário preparar previamente os corpos de prova. As amostras foram cortadas com o auxílio de uma guilhotina, com as medidas de 15 mm de largura e 150 mm de comprimento, de forma a prender o corpo de prova nas garras do equipamento. Utilizaram-se amostras na direção da máquina, DM, e na direção transversal, DT, de forma a analisar ambas as direções. Utilizou-se uma Instron-5565, com uma célula de carga de 1kN. A distância entre as garras utilizadas foi de 50 mm e a velocidade de tração de 50mm/min.

Analísaram-se 5 corpos de prova em cada direção de forma a obter valores o mais coerente possível. O software utilizado para obtenção dos resultados gera automaticamente o gráfico acompanhado de uma tabela de dados. Os valores medidos são a tensão de rotura (MPa) e a deformação na rotura, em %. Na figura 3.3. apresenta-se um esquema representativo do equipamento de tração em filme.



**Figura 3.6** – Esquema representativo de uma máquina de tração em filme. Adaptado de [39]

A tensão de rotura mede a força, em Newton por área, quando ocorre a rotura do filme. É usada para determinar a força relativa de um filme. A espessura do filme está incluída no cálculo, no entanto esta força é influenciada pela orientação das moléculas e por isso pode obter-se valores distintos no filme com a mesma espessura. Um aumento da orientação do filme, implica um aumento da tensão de rotura do mesmo.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} \quad (3.3)$$

Sendo a área dada pelo produto da largura pela espessura do filme.

O alongamento na rotura é o incremento de comprimento por unidade de comprimento inicial do provete, sendo dado pela equação 3.4, onde  $\Delta l_0$  é o incremento do comprimento do provete entre as marcas de referencia da máquina e  $l_0$  é o comprimento de referência.

$$\varepsilon \text{ (\%)} = \frac{\Delta l_0}{l_0} \times 100 \quad (3.4)$$

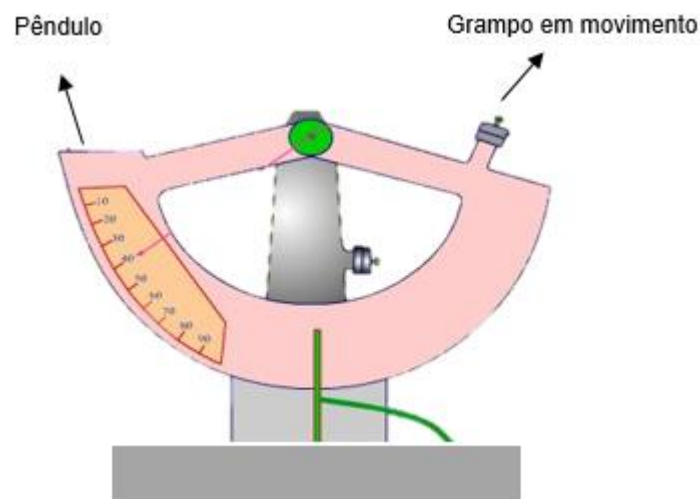
### Resistência à propagação do rasgamento Elmendorf

A resistência ao rasgamento Elmendorf mede a força necessária para propagar um rasgo numa amostra de filme, através da utilização de um provete com medidas específicas, que é colocado entre as garras do pêndulo. Este teste foi inicialmente desenvolvido para a indústria de papel, mas atualmente é extensivamente usado na indústria dos filmes plásticos.

O rasgamento Elmendorf depende da orientação do filme, sendo que valores mais elevados para a resistência ao rasgamento são obtidos quando a orientação é maior na direção oposta, por exemplo valores superiores de resistência ao rasgamento na DM, indicam que a orientação é superior na DT, e vice-versa.

Nos ensaios do rasgamento Elmendorf utilizaram-se corpos de prova na direção da máquina (DM), e na direção transversal (DT). Utilizaram-se 5 corpos de prova para cada direção.

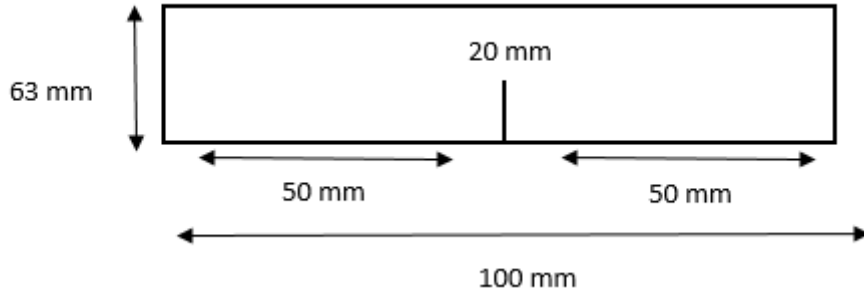
As medidas realizaram-se de acordo com a norma ISO 6383/2:1983, com auxílio de um aparelho para determinação de resistência ao rasgo, tipo Elmendorf Monitor Tear (TMI) modelo 83-11-00. O ensaio tem por objetivo determinar a força necessária para propagar um rasgo numa amostra de filme, de acordo com uma espessura específica, através da oscilação de um pêndulo. Os resultados são obtidos automaticamente pela máquina. Na figura 3.7 está representado o esquema do equipamento e na figura 3.8 um exemplo do corpo de prova.



**Figura 3.7:** Representação esquemática de um equipamento de medição de resistência ao rasgamento Elmendorf [39].

Um peso  $W$  é deixado cair de uma dada altura  $H$  para perfurar o filme. Após a propagação do rasgo, é medida a distância,  $L$  do rasgo.

$$Elmendorf (g) = \frac{W*H}{L} + W \quad (3.5)$$



**Figura 3.8:** Representação esquemática das dimensões, em milímetros de uma amostra usada para o ensaio de resistência ao rasgamento Elmendorf.

### Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto por queda livre do dardo é o método mais comum para determinar a resistência ao impacto. Seguiu-se a norma ISO 7765-1.

O método é constituído por um dardo com um diâmetro de  $38 \pm 1$  mm e uma altura de queda livre de  $660 \pm 10$  mm, estando um esquema ilustrado na figura 3.8.

A resistência ao impacto é dada por:

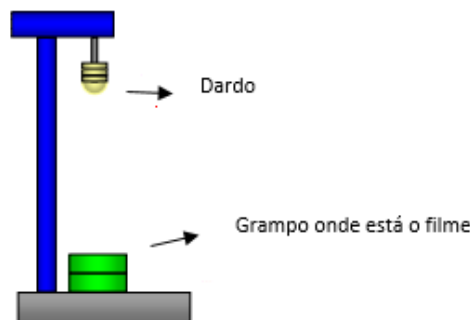
$$w_f = w_0 + \Delta w \left| \frac{A}{N} - 0,5 \right| \quad (3.6)$$

Sendo,  $w_f$  a resistência ao impacto,  $w_0$  o peso do míssil com mais baixo valor em que ocorre a falha e  $\Delta w$  o incremento de massa.

$$A = \sum_{i=1}^k n_i z_i \quad (3.7)$$

$$N = \sum_{i=1}^k n_i \quad (3.8)$$

Onde  $z_i$  é o número de incrementos de massa (0,1,2,3,4) onde 0 indica o míssil de peso inferior, 1 é o míssil de peso superior seguinte, e assim sucessivamente.  $n_i$  representa o número de amostras em que ocorreu falha.



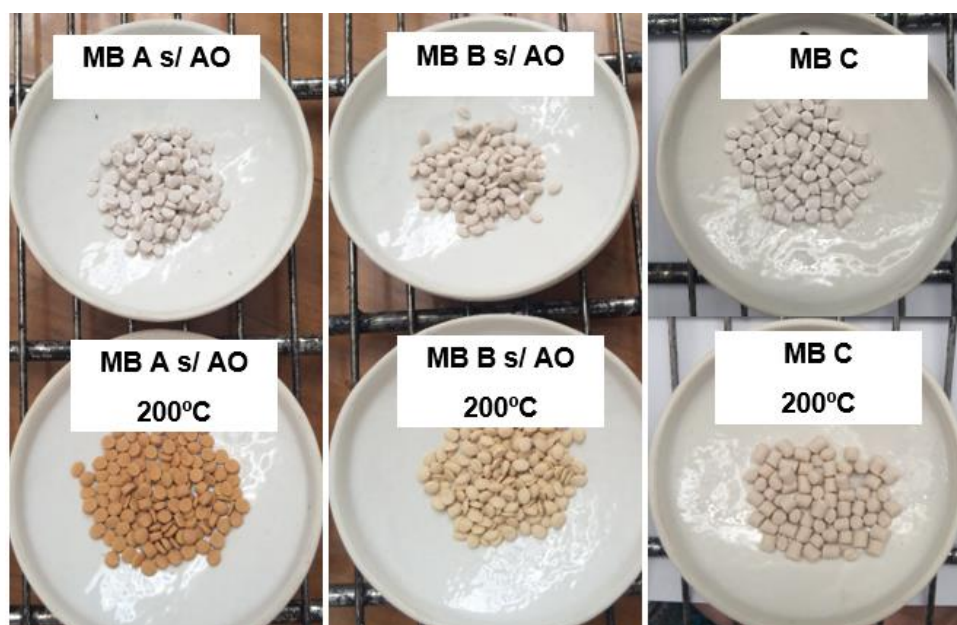
**Figura 3.9:** Representação esquemática do equipamento de resistência ao impacto [39].

## Resultados Experimentais

### 4.1. Degradação térmica dos Masterbatches

Na figura 4.1 apresentam-se as alterações na cor dos Masterbatches A e B antes e após o período de 1 hora na estufa à temperatura de 200°C.

Pela análise da figura 4.1 é possível verificar alterações notórias na cor do MB A, sendo o que apresenta um maior grau de amarelecimento após o período na estufa. O MB B evidencia uma menor degradação térmica comparativamente ao MB A, na ausência de antioxidante, o que mostra que o polímero usado nesta formulação apresenta uma maior resistência à temperatura, que pode estar relacionada com o facto do polímero base já conter antioxidante. O MB C foi usado apenas como termo de comparação, dado que, não é conhecido o seu histórico de formulação relativamente ao uso de AO. No entanto é notório que não existe degradação deste MB após o período na estufa, sendo expectável que este contenha um estabilizante que o proteja da degradação térmica.

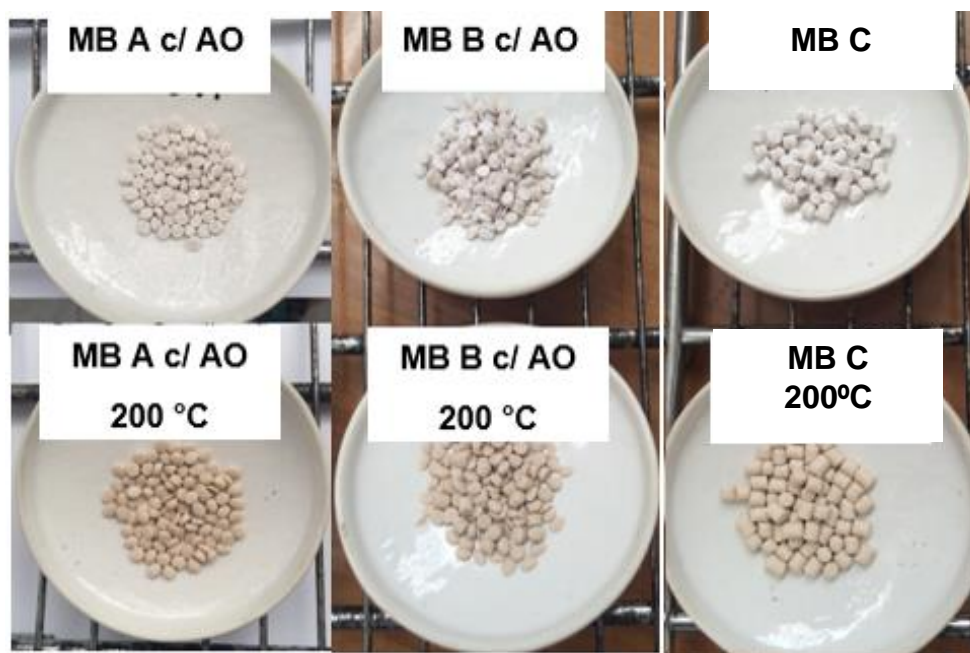


**Figura 4.1:** Alteração na cor dos MB A e B sem antioxidante após o período de 1 hora na estufa, comparativamente ao MB C.

Depois de se verificar visualmente a degradação térmica existente nos MB A e B, fez-se uma nova formulação de ambos os Masterbatches, incluindo o uso de AO.

Na figura 4.2 verifica-se que após a adição do antioxidante, não houve uma alteração significativa na cor dos MB depois do período na estufa, expostos à temperatura de 200°C, sendo que estes apresentam uma cor próxima à do MB C.

Verifica-se desta forma que o uso de AO protege os MB da degradação térmica, melhorando a cor dos mesmos.



**Figura 4.2:** Alteração na cor dos MB A e B com antioxidante após o período de 1 hora na estufa, comparativamente ao MB C.

#### **4.2. Estudo da influência do Antioxidante no Índice de Fluidez dos MB**

No presente tópico foi analisada a influência do antioxidante na degradação dos masterbatches A e B, através da medição do índice de fluidez. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo I.

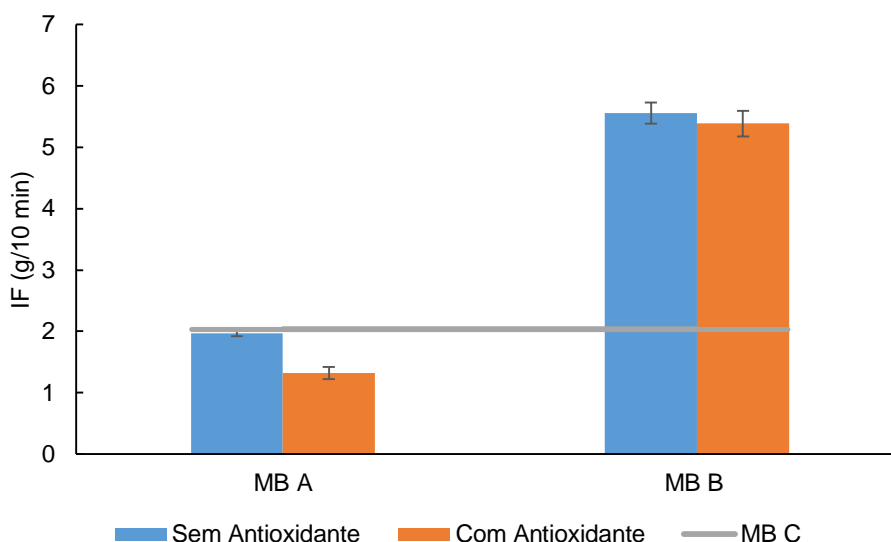
Pela figura 4.3 verifica-se que os valores do IF dos masterbatches sem antioxidante é mais elevado do que com antioxidante, o que sugere a existência de degradação do polímero quando não se utiliza antioxidante por perda de peso molecular do polímero.

É possível verificar também que o masterbatch B é o que apresenta uma menor variação nos valores de índice de fluidez, enquanto o MB A sofre uma maior degradação, dado que apresenta variações superiores no IF.

Os resultados do IF vão de encontro ao verificado no tópico 4.1, mostrando que a ausência de AO leva a uma degradação mais rápida do polímero presente no MB.

Após a adição do antioxidante, os valores de índice de fluidez são mais baixos nos MB em estudo, o que mostra a eficácia de proteção da degradação deste estabilizante.

Através da análise da figura 4.3 é ainda possível verificar que os MB A e C apresentam valores de IF mais baixos que o MB B, sugerindo uma menor viscosidade deste último, sendo o MB A o que apresenta um IF mais baixo e por sua vez uma maior viscosidade.



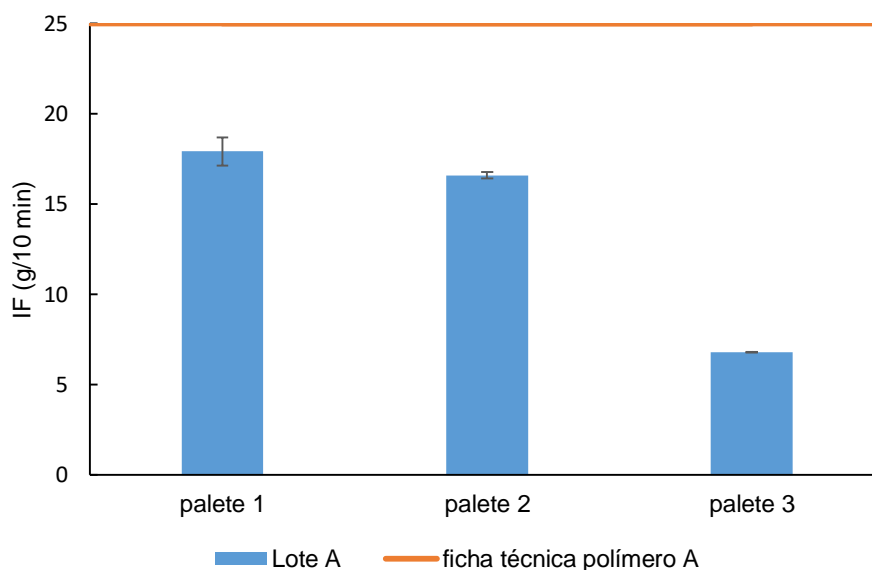
**Figura 4.3:** Valores do índice de fluidez dos masterbatches com e sem antioxidante.

#### 4.3. Influência da homogeneidade da matéria prima no processamento dos MB

Num dos ensaios durante a formulação do MB A, verificou-se um torque superior ao normal realizado pela extrusora. Esta opera normalmente com um torque na ordem dos 20%, sendo que neste ensaio operou com um torque de cerca de 35%. De forma a analisar a influência da resina base nas condições operatórias recolheram-se amostras de três paletes distintas do lote da resina usado na formulação e analisou-se o índice de fluidez das amostras. Os resultados estão representados na figura 4.5.

Pode verificar-se que das três paletes analisadas, os valores do índice de fluidez se encontram abaixo do especificado na ficha técnica do polímero, pelo que se pode concluir que o lote usado na formulação do MB A, se encontrava fora de especificação.

A utilização de resinas com valores de índices de fluidez tão diferentes entre si causa dificuldades no processamento do masterbatch, nomeadamente na dispersão da carga no polímero, que pode não envolver completamente a carga, causando aglomerados que, por sua vez, obrigam a um maior esforço da extrusora durante o processo produtivo para desfazer estes aglomerados, assim como consequentemente afetam a qualidade do masterbatch, causando defeitos superficiais e diminuindo as propriedades mecânicas.



**Figura 4.4:** Valores de índice de fluidez de três paletes distintas do lote usado na formulação do MB A e da ficha técnica.

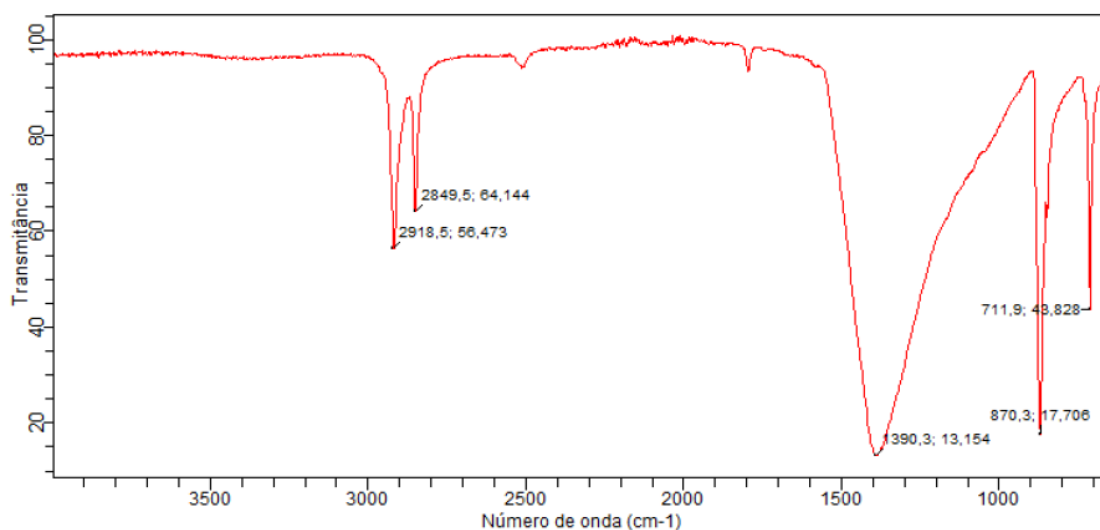
#### 4.4. Identificação dos grupos funcionais através do FTIR

De forma a identificar os grupos funcionais presentes nos diferentes tipos de Masterbatches recorreu-se à espectroscopia por IV.

Na figura 4.5 apresenta-se o espectro IV do masterbatch A, no qual é possível identificar a presença do LLDPE, através do pico de absorção na gama de comprimento de onda entre os  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração em modo estiramento assimétrico C-H para os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .

Na gama de comprimento de onda em torno de  $1500\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$  deveria ser possível observar modos de vibração de flexão característicos do CH, assim como entre os  $1400\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$  deveria observar-se o modo de vibração de flexão do  $\text{CH}_2$ . Contudo, estes picos encontram-se ocultos, dado que, o carbonato de cálcio apresenta uma banda nessa mesma gama de comprimento de onda, correspondente à vibração em modo estiramento assimétrico da ligação C-O do carbonato e uma vez que este está em muito maior percentagem na formulação, comparativamente ao LLDPE, acaba por “tapar” a banda corresponde ao polímero nesse comprimento de onda. Relativamente ao carbonato de cálcio, é ainda possível identificar as bandas correspondentes à deformação angular fora do plano em torno dos  $870\text{ cm}^{-1}$  e no comprimento de onda de  $712\text{ cm}^{-1}$  pode identificar-se um pico correspondente à deformação angular no plano da ligação OCO.

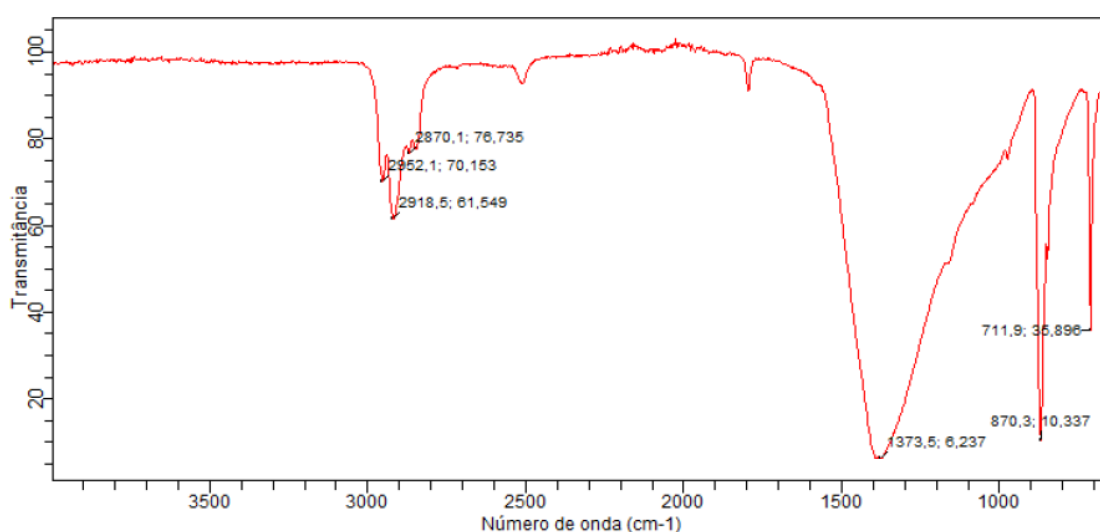




**Figura 4.5:** Espetro IV do Masterbatch A.

Na figura 4.6 está representado o espectro IV do masterbatch B, no qual é possível identificar algumas diferenças comparativamente ao MB B, nomeadamente relativamente ao pico correspondente ao polímero.

Podem identificar-se as bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno, localizadas na gama de comprimento de onda entre 2850 e 2980 cm⁻¹. No entanto, à semelhança do que acontece com o MB A, também no caso do MB B não é possível identificar as bandas correspondentes à deformação angular dos grupos metilo que seriam encontrados na região entre 1354-1460 cm⁻¹. O pico de fraca intensidade situado na zona dos 1200 cm⁻¹ refere-se ao estiramento das ligações C-C-, enquanto a deformação angular dos grupos CH que deveria ser observável com um pico na zona dos 890 cm⁻¹ também se encontra “tapado” pela presença do Carbonato de Cálcio.



**Figura 4.6:** Espetro IV do Masterbatch B.

O MB C foi fornecido por um cliente, desconhecendo-se a sua constituição, pelo que a análise dos grupos funcionais através do FTIR é determinante para fazer a identificação dos compostos presentes.

Na figura 4.7 está presente o espectro IV do MB C, no qual é possível verificar as semelhanças existentes com o espectro do MB A, nomeadamente nas zonas de comprimento de onda entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , podendo afirmar-se estar na presença de um LLDPE octeno. Também é possível verificar que os picos relacionados com o Carbonato de Cálcio estão presentes na mesma gama de comprimentos de onda que nos MB A e B. Observa-se um duplo pico entre 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ , assim como um pico na zona dos 800  $\text{cm}^{-1}$ , que por comparação com o espectro do anidrido maleico puro, que se encontra no Anexo V, apresenta picos na mesma gama de comprimento de onda, pelo que é expectável a presença deste agente compatibilizante na formulação do MB. No entanto, não é possível identificar com certeza a presença deste composto pois existem bandas que podem também estar ocultas pelos picos relacionados com o Carbonato de Cálcio e o Polietileno.

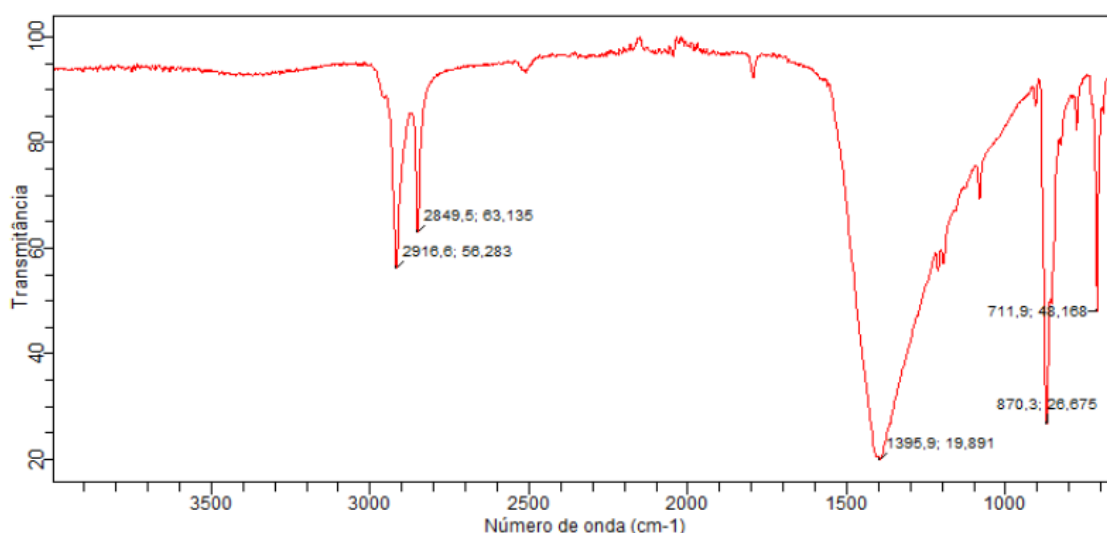


Figura 4.7: Espectro IV do Masterbatch C.

#### 4.5. Efeito da adição de $\text{CaCO}_3$ no Índice de Fluidez dos compósitos HDPE/ $\text{CaCO}_3$

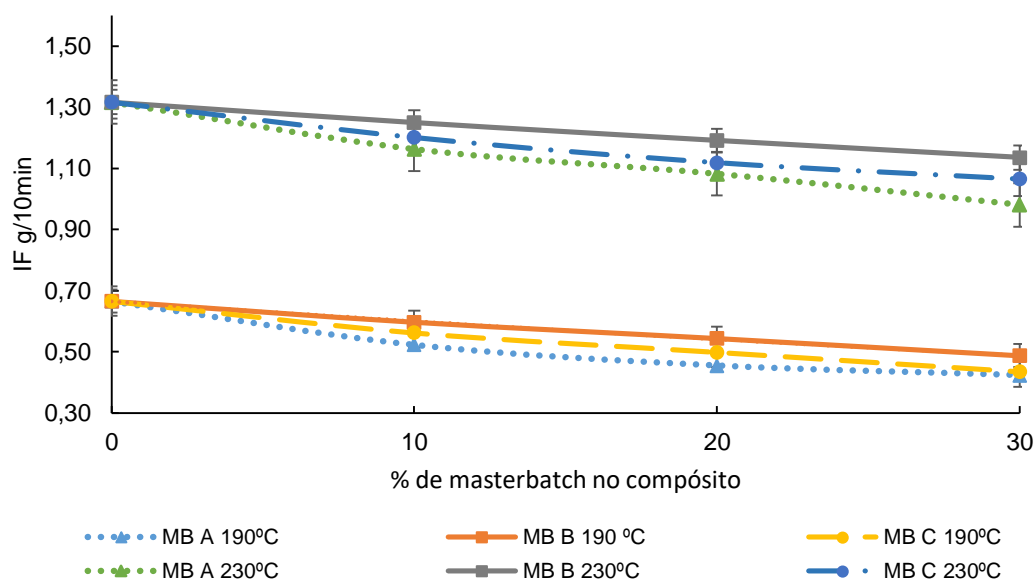
O efeito da adição dos masterbatches, em diferentes percentagens nos valores do índice de fluidez dos compósitos, a taxas de corte baixas encontra-se representado na figura 4.5 e está presente na forma de tabelas no Anexo II.

Pode verificar-se que, com o aumento da percentagem de adição de carbonato de cálcio, o índice de fluidez diminui, o que acontece para os diferentes tipos de masterbatch em estudo. Este resultado indica que a adição do carbonato de cálcio conduz a um aumento da viscosidade aparente do fundido causada pela restrição da mobilidade molecular do HDPE, que por sua vez, leva à diminuição dos valores do índice de fluidez.

Como resultado do aumento da percentagem de carbonato de cálcio no compósito, a restrição molecular também aumenta, daí os compósitos com 30% de masterbatch apresentarem o valor mais baixo do índice de fluidez, ou seja, são os que apresentam uma maior restrição na mobilidade molecular.

A figura 4.5 apresenta também a influência da temperatura no índice de fluidez dos compósitos, verificando-se que o aumento da temperatura, conduz ao aumento do IF e consequentemente ao aumento da mobilidade molecular. Estudos idênticos foram obtidos por Elleithy et Al [52].

Pode concluir-se que o índice de fluidez dos diferentes compósitos em estudo, de acordo com o tipo de MB adicionado, segue a mesma tendência, ou seja, aumenta com o aumento da temperatura e diminui com a adição do carbonato de cálcio, pelas razões anteriormente justificadas. A variação existente nos valores do índice de fluidez dos três tipos de compósitos está diretamente relacionada com os valores de IF dos MB em estudo. Dessa forma justifica-se os compósitos formulados com o MB A apresentarem menores valores de IF dado que o MB A é também o que apresenta menor IF, seguido do MB C, sendo o MB B o que apresenta maiores valores de IF.



**Figura 4.8:** Efeito da temperatura no MFI do HDPE puro e respectivos compósitos.

#### 4.6. Avaliação das Propriedades Térmicas dos compósitos através de DSC

Para estudar as propriedades térmicas do HDPE puro e dos respectivos compósitos recorreu-se à análise das amostras pelo método de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC. Os gráficos obtidos através do programa estão representados no Anexo III.

As curvas DSC para o HDPE puro e as respectivas amostras dos compósitos, geradas a partir do 1º varrimento de aquecimento dos compósitos formulados com os MB A, B e C estão representadas nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respetivamente.

A temperatura de fusão,  $T_m$ , foi tomada como a temperatura do pico da curva de transição endotérmica no primeiro varrimento de aquecimento, dado que no segundo varrimento, já existe um rearranjo das cadeias moleculares do polímero, o que provoca um aumento nos valores das temperaturas.

Através da figura 4.9, 4.10 e 4.11 verifica-se que o fluxo de calor (mW/mg) diminui à medida que se aumenta a concentração de carbonato de cálcio no compósito. Este comportamento é contrário aos resultados obtidos por Elleithy et Al [47], onde o fluxo de calor é mais baixo no caso do HDPE puro, aumentado à medida que se adiciona o carbonato de cálcio.

Pode verificar-se que existem algumas diferenças consoante o tipo de MB adicionado. No caso do MB A, observa-se que o fluxo de calor é menor no caso dos compósitos formulados com 20% de adição de MB do que com 30%, o que não seria de esperar. Relativamente ao MB B, embora este apresente também um comportamento contrário ao esperado, verifica-se que com o aumento da adição de masterbatch ao HDPE, o fluxo de calor diminui gradualmente, como é possível observar pela análise da figura 4.10.

No caso do MB C é o compósito com 20% de adição de MB o que apresenta um maior fluxo de calor e o compósito com 30% de adição de carbonato o que apresenta um fluxo de calor menor.

Relativamente às temperaturas de fusão do HDPE e respetivos compósitos, pode verificar-se pela tabela 4.1 que, também estas seguem um comportamento contrário ao dos resultados obtidos por Elleithy et Al [47], para todos os tipos de masterbatches, ocorrendo uma diminuição da temperatura à medida que se aumenta a percentagem de MB adicionando ao polímero, HDPE. No entanto esta diminuição pode ser justificada pelo facto de as temperaturas de fusão dos polímeros base usados nas formulações dos masterbatches A, B e C possuírem pontos de fusão relativamente mais baixos que o do HDPE puro, que segundo os resultados é de 135,9°C. No entanto, uma vez que não foi realizado o DSC para os polímeros base, tal conclusão não se pode comprovar.

A entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), do HDPE puro e respetivos compósitos está representada na tabela 4.1, e relaciona-se diretamente com o valor da área do pico, sendo que esses valores foram retirados do gráfico obtido pelo programa associado ao DSC.

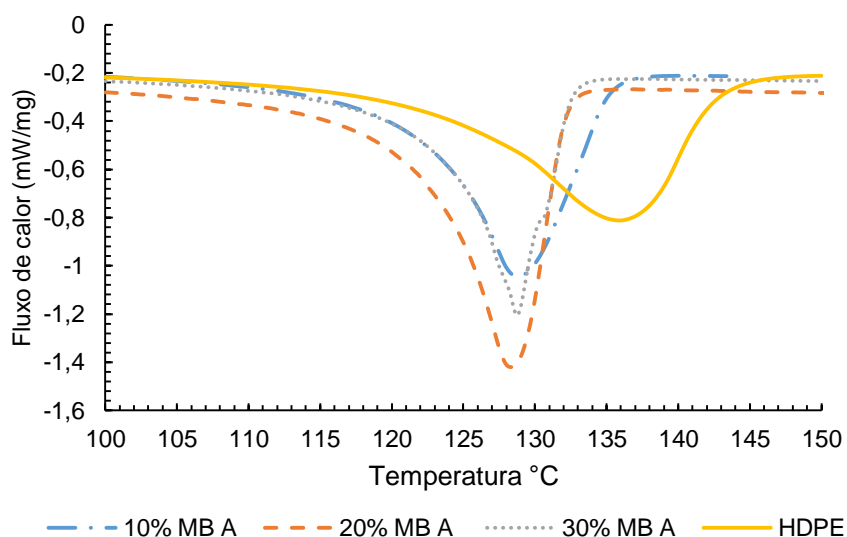
Seria de esperar que, de acordo com estudos realizados anteriormente [47], a entalpia de fusão diminuísse à medida que se aumenta a percentagem de MB adicionado aos compósitos. No entanto esse resultado não é observado. Pode verificar-se que à semelhança do que acontece com as curvas de fluxo de calor, também esta propriedade não assume um comportamento coerente nos três tipos de masterbatch em estudo, não se conseguindo relacionar o aumento da

percentagem de MB nos compósitos com as entalpias de fusão dos mesmos, uma vez que, estes oscilam ao longo das percentagens em estudo, pelo que teria sido útil repetir estes ensaios de forma a comprovar a fidedignidade dos mesmos.

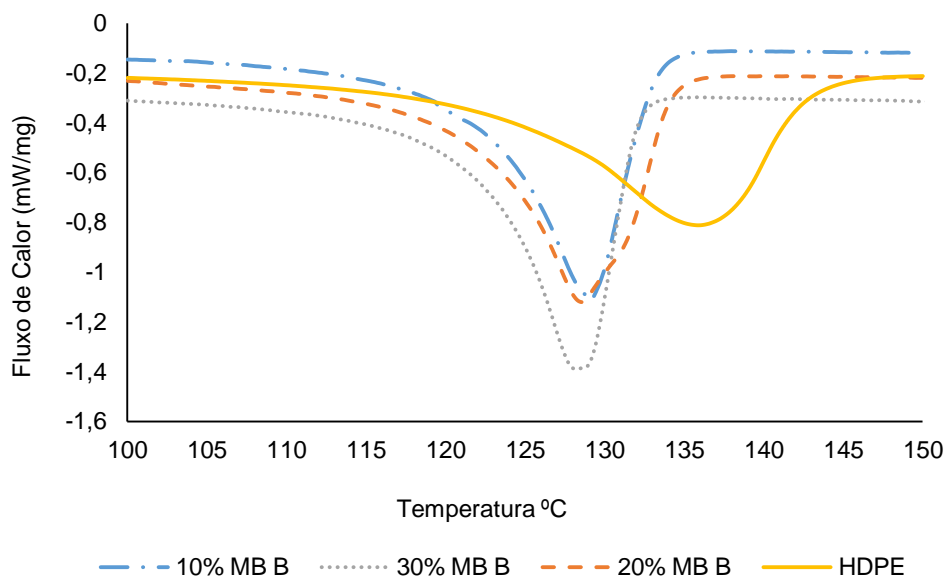
Os resultados desta propriedade térmica eram uma importante variável em estudo, dado que, diminuições nos valores dos calores de fusão dos compósitos resultam em diminuições nos consumos de energia durante o processamento e por sua vez, uma diminuição dos gastos durante o processo produtivo dos filmes.

**Tabela 4.1:** Propriedades térmicas do HDPE e respetivos compósitos.

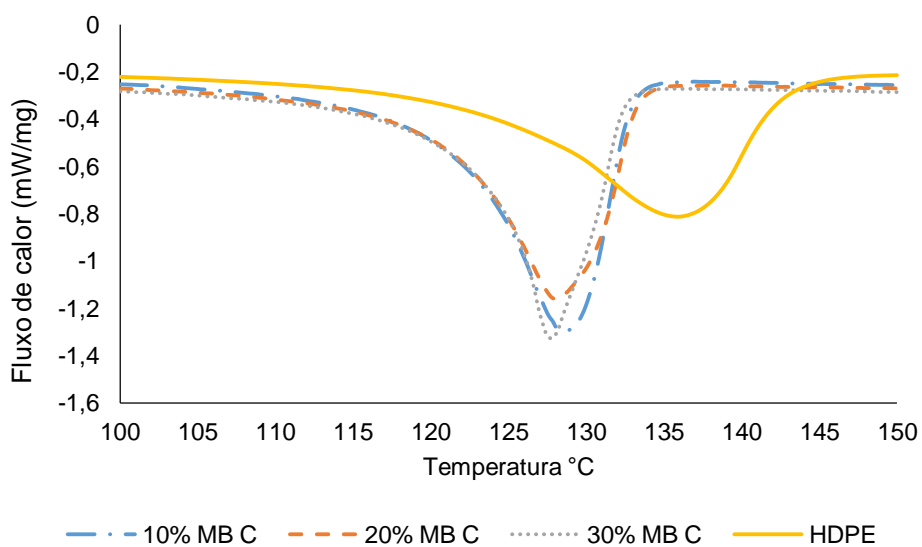
Amostra	$T_m$ (°C)	$X_c$ %	$\Delta S_c$	$\Delta H_m$	$\Delta H_{cr}$
HDPE puro	135,9	43	1,36	124,4	-157,4
MB A 10%	128,8	44	1,32	115,9	-155,8
MB A 20%	128,3	56	1,32	131,7	-156,6
MB A 30%	128,3	50	1,00	101,8	-118,2
MB B 10%	129,0	42	1,39	110,0	-164,0
MB B 20%	128,6	55	1,20	127,8	-141,2
MB B 30%	128,2	62	1,21	126,8	-143,0
MB C 10%	128,5	51	1,32	134,8	-155,8
MB C 20%	128,0	52	1,24	121,9	-145,7
MB C 30%	127,7	59	1,17	120,0	-139,1



**Figura 4.9:** Curvas de aquecimento dos compósitos formulados com o MB A.



**Figura 4.10:** Curvas de aquecimento dos compósitos formulados com os MB B.



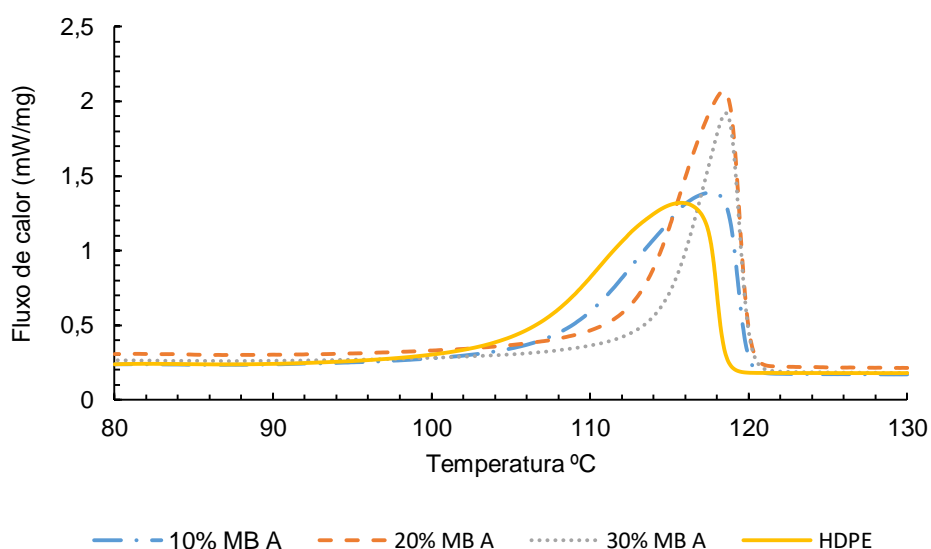
**Figura 4.11:** Curva de aquecimento dos compósitos formulados com o MB C.

Na tabela 4.1 pode observar-se as diferenças no grau de cristalinidade do HDPE puro e dos respectivos compósitos. No entanto, como esta propriedade está diretamente relacionada com a entalpia de fusão dos compósitos, também os resultados não são conclusivos. Seria de esperar que o grau de cristalinidade dos compósitos diminuísse gradualmente à medida que se aumenta a percentagem de carga adicionada, dado que, a presença do carbonato de cálcio restringe o movimento das moléculas das cadeias do polímero, causando uma redução no espaço disponível para ser ocupado pelas macromoléculas, o que implica um crescimento retardado dos cristais, e por isso uma diminuição do índice de cristalinidade.

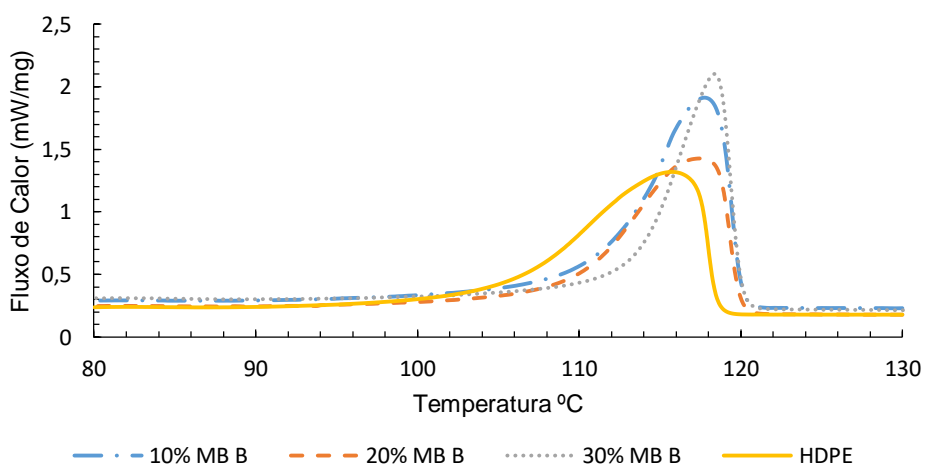
No entanto, uma possível justificação para que no caso em estudo a cristalinidade dos compósitos aumente deve-se ao facto dos polímeros base usados nas formulações dos MB apresentarem uma cristalinidade relativamente superior à do HDPE puro, que é de apenas 43%.

Nos gráficos 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam-se os termogramas de cristalização do HDPE e dos respetivos compósitos de acordo com o tipo de masterbatch adicionado. Tal como acontece com as curvas de fusão dos compósitos, também as curvas de cristalização seguem um comportamento contrário ao obtido em estudos anteriores [47].

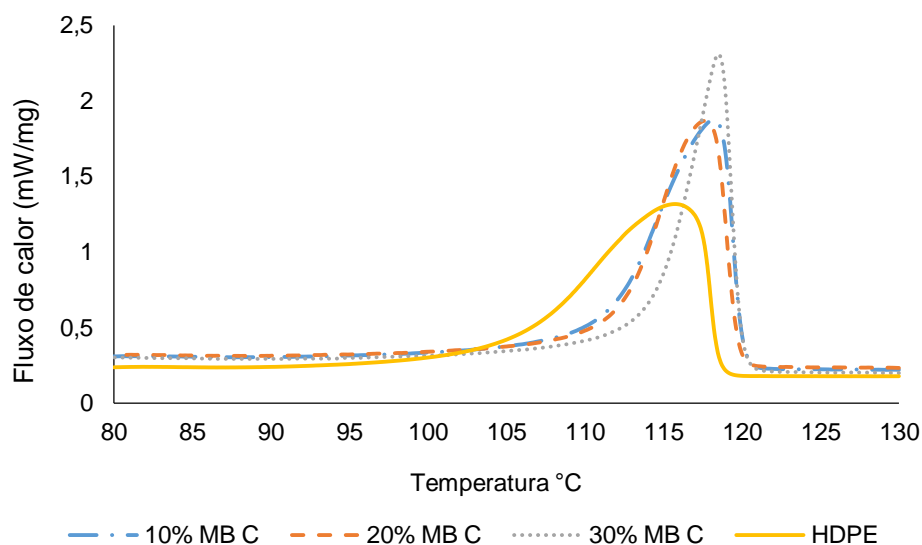
Como é possível verificar na tabela 4.1 a entropia de cristalização,  $\Delta S_c$ , diminui com o aumento da percentagem de  $\text{CaCO}_3$  nos compósitos, sendo que esta redução corresponde à redução do espaço disponível para as macromoléculas.



**Figura 4.12:** Curvas de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB A.



**Figura 4.13:** Curva de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB B.



**Figura 4.14:** Curva de arrefecimento dos compósitos formulados com o MB C.

#### 4.7. Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos para os ensaios das propriedades mecânicas encontram-se na forma de tabela no Anexo IV.

##### 4.7.1. Ensaio de tração

Pela análise da figura 4.15 é possível verificar que, à excepção do MB C, os valores da tensão de rotura do HDPE puro são superiores comparativamente aos valores de tensão de rotura obtidos quando se adiciona os masterbatches A e B.

Ao analisar o comportamento dos MB A e B verifica-se que os valores de tensão de rotura diminuem gradualmente à medida que se aumenta a percentagem de adição dos MB de carbonato de cálcio. Este resultado deve-se ao facto da adição deste inerte conduzir à diminuição da mobilidade molecular das cadeias do polímero, tornando-o mais frágil e mais suscetível à rotura. No entanto verifica-se que a diminuição nos valores de tensão de rotura é superior no caso do MB B, o que pode estar relacionados com o facto do índice de fluidez do masterbatch ser mais elevado que o dos restantes MB em estudo e também mais elevado que o IF do HDPE usado, (0,65g/10min), podendo apresentar uma menor compatibilidade com o polímero, o que resulta na diminuição das propriedades mecânicas deste.

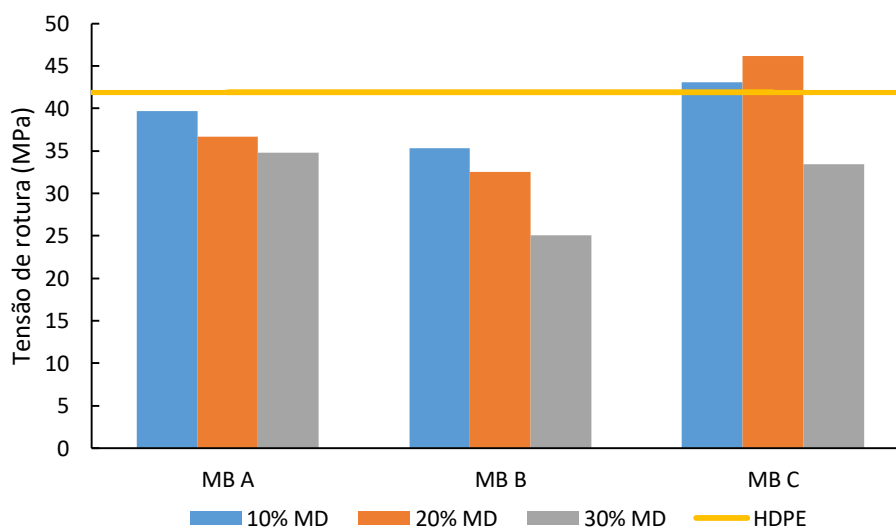
O decréscimo verificado na tensão de rotura dos compósitos deve-se também ao facto do HDPE ser um material apolar e por isso apresentar uma menor compatibilidade com os elementos presentes na mistura, dado que o Carbonato de Cálcio é um material polar, formando-se assim



uma ligação mais fraca entre eles. As ligações formadas entre o Carbonato de Cálcio e o HDPE são apenas físicas, não existindo ligação química, pelo que apenas existe uma adesão interfacial entre o compósito HDPE/CaCO<sub>3</sub>, criando zonas de maior tensão na região da interface, sendo que estas aumentam com o aumento da concentração de CaCO<sub>3</sub> no compósito.

Outro fator que afeta a tensão de rotura dos compósitos deve-se à possível aglomeração de Carbonato de Cálcio na matriz de HDPE, causando a diminuição das propriedades mecânicas do compósito.

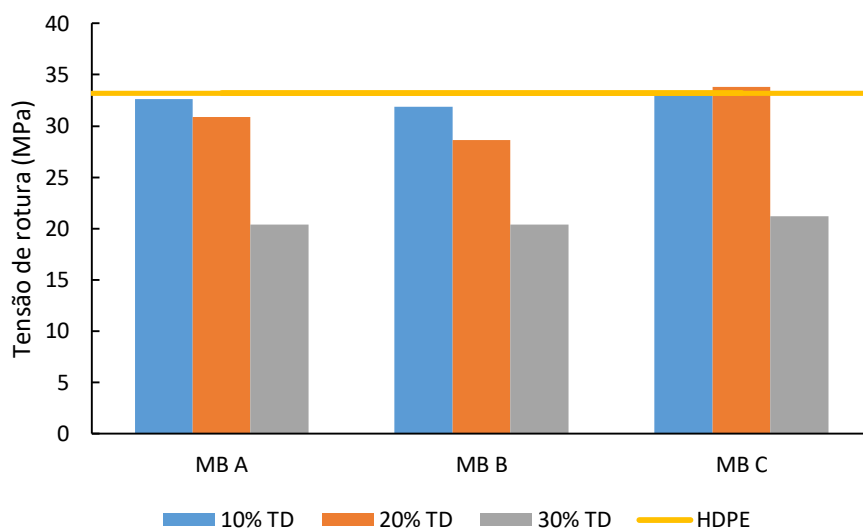
Quanto ao MB C, é possível observar que este apresenta um comportamento relativamente diferente dos restantes masterbatches, uma vez que, os valores de tensão de rotura são superiores aos do polímero puro para valores de adição de 10 e 20% de MB de CaCO<sub>3</sub>, sendo que para uma adição de 30% de carga, o valor da tensão de rotura diminui acentuadamente. Estes resultados podem ser justificados, pelo facto deste masterbatch poder conter um agente compatibilizante, tal como verificado pela análise dos grupos funcionais através do FTIR. O agente compatibilizante ajuda a aumentar a adesão interfacial entre o polímero e a matriz, resultando numa melhoria das propriedades mecânicas dos filmes. O facto de a 30% de adição se verificar uma diminuição nos valores de tensão pode estar relacionado com o facto de se exceder a quantidade de carbonato de cálcio suportada pelo agente compatibilizante, conduzindo mais facilmente à quebra das ligações entre a matriz de HDPE e a carga.



**Figura 4.15:** Valores de tensão de rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.

Na figura 4.16 apresentam-se os valores de tensão de rotura do HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.

Comparativamente aos valores obtidos para a DM é possível observar que neste caso os valores são menores para todos os MB, que se deve ao facto de existir uma maior orientação das cadeias do polímero no sentido longitudinal.



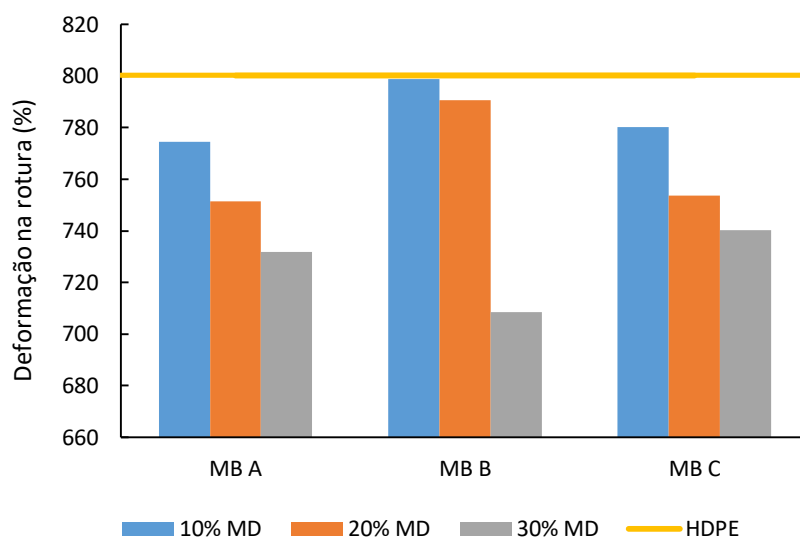
**Figura 4.16:** Valores de tensão de rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.

Os valores da deformação de rotura na DM e na DT encontram-se representados nas figuras 4.17 e 4.18, respetivamente. Verifica-se, que os valores de deformação na rotura são superiores na DM para o HDPE e respetivos compósitos, o que vai de encontro ao que acontece com a tensão de rotura, devido a uma maior orientação das cadeias do polímero nesta direção, como já referido. É também possível verificar que, para todos os compósitos, os valores da deformação na rotura diminuem com o aumento da percentagem de carbonato de cálcio. No entanto, os compósitos formulados com o MB B são os que apresentam maiores valores, em percentagem, de deformação na rotura, o que pode estar relacionado com o facto do polímero base usado na formulação deste masterbatch apresentar propriedades elastoméricas, atingindo por isso maiores valores de alongamento.

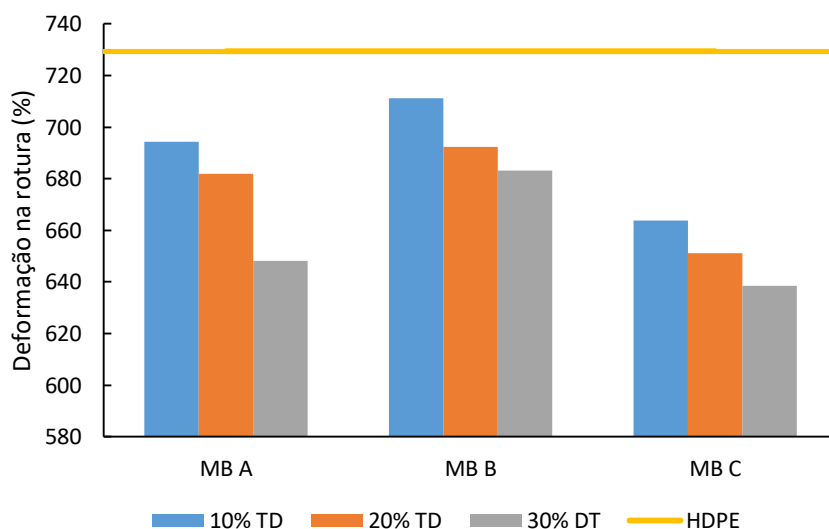
O facto de neste caso, os valores de deformação na rotura serem também menores para o MB C justificam-se pelo facto de adição do agente compatibilizante causar a diminuição desta propriedade.

Os resultados apresentados de deformação na rotura para a DT seguem o mesmo comportamento que na DM, com o MB B a apresentar os valores mais elevados de alongamento na rotura.

Os valores do alongamento na rotura diminuem substancialmente para concentrações superiores a 20%, o que significa que o aumento da concentração de  $\text{CaCO}_3$  no compósito aumenta o potencial de se formar o “pescoço” na superfície de contacto com o HDPE, devido à diferença de densidades entre o carbonato de cálcio e o polímero. Além disso, a interface de contacto entre a carga e o polímero torna-se mais fraca.



**Figura 4.17:** Valores da deformação na rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.



**Figura 4.18:** Valores da deformação na rotura para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.

#### 4.7.2. Resistência ao Rasgamento Elmendorf

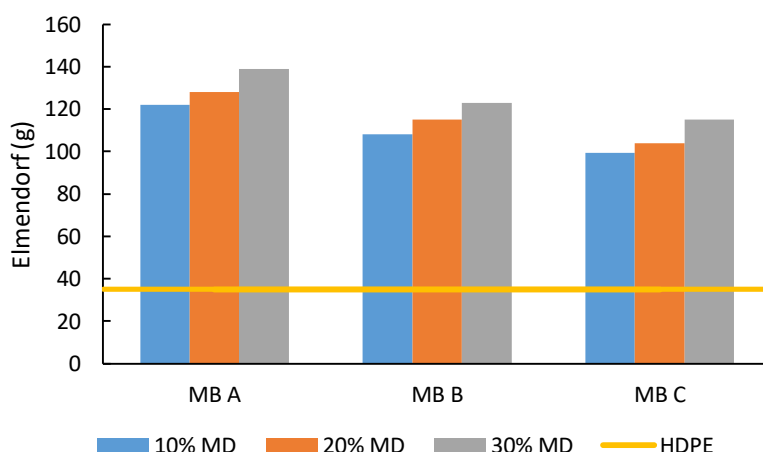
A resistência ao rasgamento Elmendorf é uma das propriedades mais importantes em filmes.

Nas figuras 4.19 e 4.20 apresentam-se os resultados de resistência ao rasgamento obtidos na DM e na DT, respetivamente.

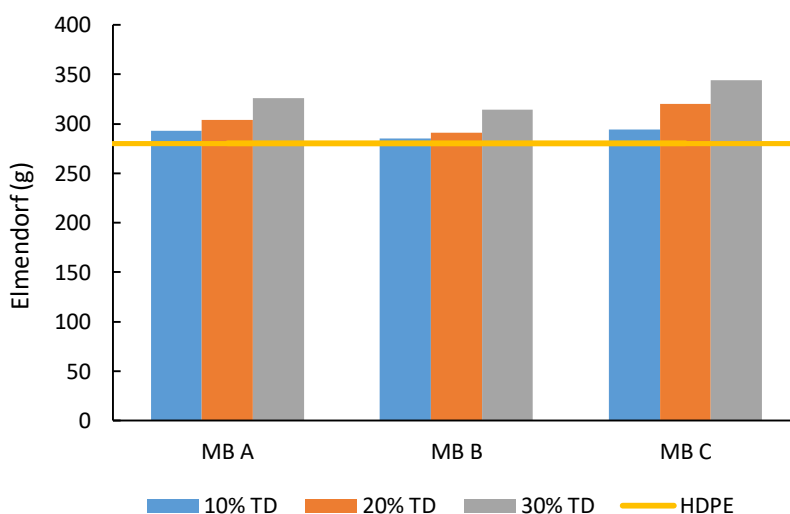
Contrariamente ao que acontece com a tensão e alongamento na rotura, neste caso obtêm-se maiores valores de rasgamento para a direção transversal, no entanto, isto significa que a orientação das moléculas é também superior na direção da máquina.

Verifica-se que, para os três tipos de masterbatch em estudo a adição de carbonato de cálcio, melhora significativamente esta propriedade. É ainda possível concluir, que os MB A e C são os que apresentam valores mais elevados de resistência ao rasgamento, o que pode estar associado ao facto de estes masterbatches apresentarem na sua formulação uma resina LLDPE de base octeno, que são indicadas para aplicações em que a resistência ao rasgamento seja uma propriedade importante, como é o caso dos filmes.

A melhoria desta propriedade mecânica resulta numa melhor e mais controlada orientação das cadeias do polímero, dado que o Carbonato de Cálcio se liga às cadeias do polímero e inibe a sua orientação para uma zona específica, estabilizando o filme.



**Figura 4.19:** Valores da resistência ao rasgo Elmendorf para o HDPE e respetivos compósitos na direção da máquina.

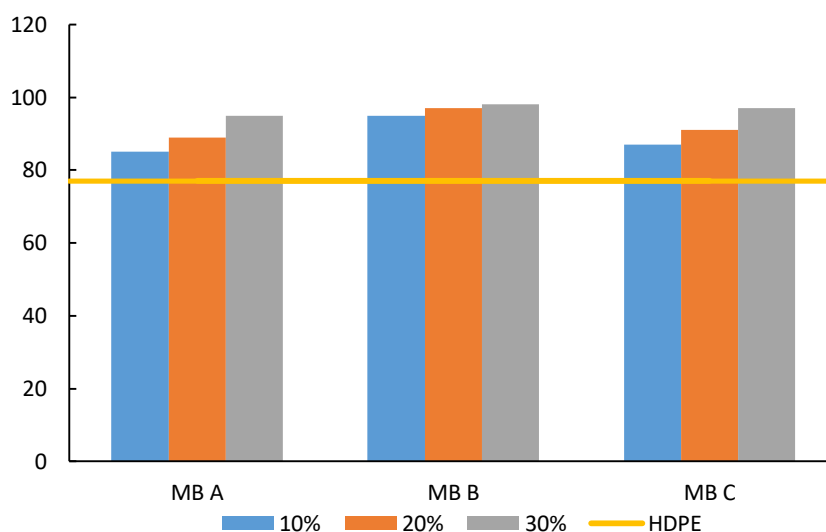


**Figura 4.20:** Valores da resistência ao rasgo Elmendorf para o HDPE e respetivos compósitos na direção transversal à máquina.

#### 4.7.3. Resistência ao impacto por queda do dardo

Na figura 4.21 apresentam-se os valores da resistência ao impacto por queda do dardo, sendo possível observar que a adição de carbonato de cálcio resulta num reforço positivo desta propriedade. Os valores obtidos são semelhantes para os três tipos de masterbatch em estudo, no entanto verifica-se que no caso do MB B, a adição para quantidades de 20 e 30% de MB apresenta um aumento pouco significativo desta propriedade.

Os valores da resistência ao impacto são uma propriedade bastante relevante para algumas aplicações, nomeadamente para todos os tipos de sacos.



**Figura 4.21:** Valores da resistência ao impacto por queda do dardo para o HDPE e respetivos compósitos.

#### 4.8. Avaliação da cor dos filmes

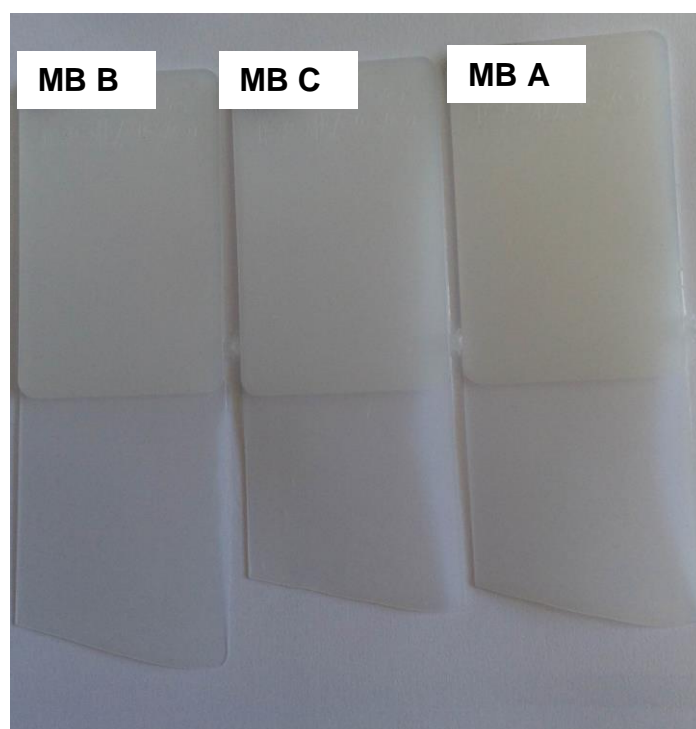
A cor dos filmes produzidos é uma propriedade bastante importante, quando se deseja produzir, por exemplo, sacos de alça brancos, dado que, quanto mais branca for a cor do filme antes da adição do pigmento, menor será a quantidade de  $\text{TiO}_2$  que é necessário adicionar e dessa forma, menor serão os custos de produção associados.

A título de exemplo, apresenta-se na figura 4.22, uma imagem de um filme antes e após a adição de pigmento branco.

Na tabela 4.2 apresenta-se os resultados da cor final dos filmes, avaliados através ainda sem a adição do pigmento, para se poder comparar com qual dos masterbatches se consegue à partida uma cor mais branca. Utilizou-se como cor padrão a amostra produzida com o MB C, e segundo os resultados obtidos verifica-se que existe um desvio superior a 1 em relação à cor do MB C, sendo que ambos os MB apresentam o mesmo desvio. Portanto, é possível verificar que quer com o MB A ou B, é necessário utilizar uma maior quantidade de pigmento  $\text{TiO}_2$ , para que o filme fique branco, comparativamente ao MB C. Na figura 4.23 pode ver-se um exemplo das amostras utilizadas para realizar a leitura da cor no sistema Cielab.



**Figura 4.22:** (a) - cor do filme sem adição de pigmento. (b) - cor do filme após adição de pigmento.



**Figura 4.23:** Amostras usadas para comparação da cor.

**Tabela 4.2:** Resultados obtidos para a cor dos filmes produzidos com os diferentes MB.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta E</math></b>
<b>MB A</b>	1,24
<b>MB B</b>	1,24

## Conclusões

No presente trabalho efetuou-se um estudo comparativo de três Masterbatches de Carbonato de Cálcio, que diferem entre si no tipo de resina transportadora utilizada. Testou-se a eficácia dos masterbatches recorrendo a diferentes métodos, com o objetivo de verificar com qual deles se obtém as melhores propriedades na sua aplicação final, a extrusão tubular de filmes de HDPE.

Começou por se avaliar a existência de degradação térmica através da avaliação da cor dos MB após um período na estufa e medindo o IF. Concluiu-se por ambos os métodos que, na ausência de AO, ocorre mais rapidamente a degradação do polímero, provocando o amarelecimento dos Masterbatches e causando um aumento do IF, que também é um indicativo de degradação. Na presença de AO, não ocorre degradação térmica, não se tendo verificado alterações significativas na cor dos MB após o período na estufa. Após a adição do antioxidante, os valores de índice de fluidez obtidos nos MB em estudo foram mais baixos, o que mostra a eficácia de proteção da degradação deste estabilizante.

O estudo da homogeneidade da matéria-prima permitiu concluir que a utilização de resinas com valores de IF diferentes num mesmo lote causa dificuldades no processamento dos masterbatches, nomeadamente na dispersão da carga no polímero, formando-se aglomerados, que obrigam a extrusora a efetuar um maior esforço, assim como podem consequentemente afetar a qualidade final do MB através da existência de defeitos superficiais que podem causar a diminuição das propriedades mecânicas dos filmes.

De forma a identificar os grupos funcionais presentes nos diferentes masterbatches em estudo recorreu-se ao FTIR. Identificaram-se diferenças nos MB, nomeadamente no MB A, foi possível verificar a presença do LLDPE por comparação com o espectro puro deste polímero, tendo-se identificado as suas bandas características de absorção.

Relativamente ao MB B, verificou-se a presença das bandas de absorção típicas do polipropileno. Por último, no caso do MB C, concluiu-se que o espectro deste era bastante semelhante ao do MB A, sendo possível identificar também a presença do LLDPE. No entanto, este apresentava alguns picos que não estavam presentes nos espectros dos MB A e B e que através de comparação com o espectro puro do anidrido maleico, pode concluir-se que possivelmente se estaria na presença deste agente compatibilizante.

Para todos os MB em estudo, foi possível identificar as bandas típicas do carbonato de cálcio, sendo que devido à elevada percentagem deste composto nos MB se verificou que os seus picos de absorção “tapam” algumas das bandas dos grupos funcionais dos polímeros que absorvem na mesma gama de comprimento de onda.

Numa segunda fase do trabalho, realizou-se a extrusão tubular dos filmes de HDPE/CaCO<sub>3</sub>, tendo-se adicionado 10%, 20% e 30% de cada MB de forma a avaliar as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos.

Estudaram-se as propriedades reológicas dos compósitos através medição do IF a 190°C e 230°C, permitiu concluir que com o aumento da percentagem de adição dos MB de Carbonato de Cálcio, o Índice de Fluidez diminuiu, o que aconteceu para os diferentes tipos de masterbatch em estudo. Estes resultados evidenciam que a presença do carbonato de cálcio conduz a um aumento da viscosidade aparente do fundido causada pela restrição da mobilidade molecular do HDPE, que por sua vez, leva à diminuição dos valores do índice de fluidez. Verificou-se ainda que o aumento da temperatura conduz ao aumento do IF e consequentemente ao aumento da mobilidade molecular.

Os resultados obtidos através do estudo das propriedades térmicas do HDPE e respetivos compósitos foram contraditórios comparativamente aos resultados esperados de acordo com a literatura, tendo-se obtido termogramas de fusão e cristalização cujas curvas apresentam resultados contrários aos de estudos anteriores. Também os resultados das entalpias de fusão, que se esperavam que diminuíssem à medida que se aumenta a percentagem de adição dos MB de Carbonato de Cálcio foram contrários, tendo-se verificado, que dessa forma os índices de cristalinidade dos compósitos aumentava, o que não faz sentido. Assim, os resultados obtidos foram inconclusivos, sendo necessário repetir-se os ensaios de forma a assegurar a fidedignidade dos mesmos.

O estudo das propriedades mecânicas do HDPE e respetivos compósitos englobou ensaios de tração, resistência ao rasgamento Elmendorf e Resistência ao Impacto por queda do dardo, tendo estas propriedades sido avaliadas na DM e DT.

Os resultados de tração e alongamento mostraram que existe uma maior orientação das cadeias do polímero na DM, para todos os tipos de MB estudados dado que se obteve valores mais elevados nesse sentido. No caso dos MB A e B, a adição do Carbonato de Cálcio causou a diminuição dos valores de tensão de rotura, dado que a presença deste inerte origina uma menor mobilidade molecular das cadeias do polímero, tornando-o mais frágil e mais suscetível à rotura.

O decréscimo verificado na tensão de rotura dos compósitos deve-se também ao facto do HDPE ser um material apolar e por isso ter uma menor compatibilidade com os elementos presentes na mistura, dado que o Carbonato de cálcio é um material polar, formando-se assim uma ligação mais fraca entre eles. Outro fator que afeta a tensão de rotura dos compósitos deve-se à possível



aglomeração do carbonato na matriz de HDPE, que causa a diminuição das propriedades mecânicas do compósito. No caso do MB C verificou-se que este apresenta um comportamento relativamente diferente dos restantes masterbatches, dado que os valores de tensão de rotura foram superiores aos do polímero puro para valores de adição de 10 e 20%, o que pode estar relacionado com a presença do agente compatibilizante, que ajuda a aumentar a adesão interfacial entre o polímero e a matriz, resultando numa melhoria das propriedades mecânicas dos filmes.

Relativamente aos resultados da deformação na rotura, verificou-se que estes diminuíram com o aumento da percentagem de carbonato de cálcio adicionado. Os compósitos formulados com o MB B são os que apresentam maiores valores, em percentagem, de deformação na rotura, o que pode estar relacionado com o facto do polímero base usado na formulação deste masterbatch apresentar propriedades elastoméricas, atingindo por isso maiores valores de alongamento. Os valores do alongamento na rotura diminuíram substancialmente para concentrações superiores a 20%, o que significa que o aumento da concentração de  $\text{CaCO}_3$  no compósito aumenta o potencial de se formar o “pescoço” na superfície de contacto com o HDPE, devido à diferença de densidades entre o carbonato de cálcio e o polímero. Além disso, a interface de contacto entre a carga e o polímero torna-se mais fraca. A adição do agente compatibilizante provoca uma diminuição nos valores do alongamento dos compósitos.

Os valores obtidos para o ensaio de Elmendorf mostraram que existe uma maior orientação das cadeias dos polímeros também na DM, dado que os valores superiores foram obtidos na DT, tendo os MB A e C a apresentado valores mais elevados. Este resultado pode estar associado ao facto destes masterbatches apresentarem na sua formulação uma resina LLDPE de base octeno, que são indicadas para aplicações em que a resistência ao rasgamento seja uma propriedade importante, como é o caso dos filmes.

A melhoria desta propriedade mecânica resulta numa melhor e mais controlada orientação das cadeias do polímero, dado que o Carbonato de Cálcio se liga às cadeias do polímero e inibe a sua orientação para uma zona específica, estabilizando o filme.

A adição dos MB de carbonato de cálcio melhora os valores de resistência ao impacto por queda do dardo, sendo que os valores obtidos são semelhantes para os três tipos de masterbatch em estudo.

A avaliação da cor dos filmes produzidos mostrou que os filmes produzidos com o MB C, que foi o MB utilizado como padrão apresentaram uma cor mais branca comparativamente ao MB A e B, o que pode estar relacionado com o tipo de carbonato de cálcio utilizado, dado que a cor deste mineral influencia também cor final dos filmes. Os MB A e B apresentaram um desvio ótico semelhante, pelo que será necessária uma maior quantidade de  $\text{TiO}_2$ , para atingir a mesma cor dos filmes produzidos com o MB C.



## Sugestões de Trabalho Futuro

Com base no trabalho até aqui desenvolvido, enunciam-se algumas sugestões que podem ser realizadas no futuro.

- **Estudo das propriedades reológicas do HDPE e respetivos compósitos através de ensaios num reómetro rotacional.**

De forma a complementar e comprovar o verificado através dos ensaios de Índice de Fluidez seria interessante realizar ensaios num reómetro rotacional que permitem avaliar a variação da viscosidade com a adição do Carbonato de Cálcio, com o aumento da taxa de corte, o que seria mais aproximado à realidade de processamento dado que permite obter resultados a taxas de corte mais elevadas.

- **Repetição dos ensaios DSC.**

Seria útil repetir os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento com o objetivo de verificar se o comportamento observado através dos resultados obtidos neste trabalho é realmente correto, de forma a poder retirar conclusões sobre o comportamento térmico dos compósitos.

- **Estudo da influencia de diferentes percentagens de adição de Carbonato de Cálcio.**

De forma a ter uma maior gama de resultados que auxiliem na comparação e interpretação de resultados obtidos seria interessante analisar a adição do Carbonato de Cálcio desde percentagens de 5%, e estudar de 5% em 5% até por volta dos 60%, que é a percentagem máxima de adição recomendada.

- **Formular Masterbatches contendo agente compatibilizante e comparar as propriedades com os MB formulados.**

Para comprovar os benefícios de adição de um agente compatibilizante seria interessante formular masterbatches semelhantes aos desenvolvidos neste trabalho, mas que incluíssem um agente compatibilizante. Seria também relevante estudar a adição desse mesmo agente compatibilizante em várias percentagens de adição.

- **Analisar a superfície dos filmes por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).**

A análise dos filmes produzidos através do SEM permite avaliar a presença de aglomerados de Carbonato de Cálcio nos filmes que podem causar o decréscimo das propriedades mecânicas dos filmes, podendo relacionar-se os resultados obtidos neste ensaio com os resultados das propriedades mecânicas.

- **Desenvolvimento de masterbatches com nano-partículas de carbonato de cálcio.**

De forma a estudar a influencia da diminuição do tamanho das partículas de Carbonato de Cálcio seria importante avaliar as propriedades de MB formulados com partículas destas dimensões e compará-los com os resultados obtidos neste trabalho, no qual se usou micropartículas.

# Bibliografia

- [1] Pascu, Cornelia V. M. *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited, 1-2, (2005).
- [2] Whiteley, Kenneth S., Heggs, Geoffrey., Koch, Hartmut., Mawer, Ralph L., Immel, Wolfgang. Polyolefins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-Interscience. Nova Iorque. (2002).
- [3] L. H. Gabriel, *History and Physical Chemistry of HDPE Plastic Pipe Institute*, Corrugated Polyethylene Pipe Design Manual and Installation Guide, Plastic Pipe Institute, Irving TX, 1 (2011).
- [4] Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Maria, L. C. D. S. *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*. *Polímeros Ciência e Tecnologia*: 13, 1–13, (2003)
- [5] Roda, D. *Polietileno (PE)*. Acedido a 7 de Abril em: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp#>
- [6] AlMaadeed, M.A., Ouederni, M., Khanam, P.N. *Effect of chain structure on the properties of Glass fibre/Polyethylene composites*, *Materials And Design*, 47, 725-730 (2013)
- [7] The IHS Pricing and Purchasing Process. *Polyethylene*. Acedido a 11 de Abril em: [https://www.ihs.com/pdf/Scorecard-Polyethylene-Q12014\\_134809110913052332.pdf](https://www.ihs.com/pdf/Scorecard-Polyethylene-Q12014_134809110913052332.pdf)
- [8] Maraschin, N. *Ethylene Polymers, LDPE*. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 2, (2001).
- [9] Benham, E. and McDaniel, M. *Ethylene Polymers, HDPE*. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol 2, (2001).
- [10] M. Chanda, S. K. Roy, *Plastics Technology Handbook*, 4ª edição, 1,4, (2006).
- [11] Simpson, D. M. and Vaughan, G. A. *Ethylene Polymers, LLDPE*. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol 2, (2001).
- [12] Qenos. *General Properties – Technical Guide*. Acedido a 21 de Maio, em: [http://qenos.com/internet/home.nsf/\(LUIImages\)/TG1GenProp/\\$File/TG1GenProp.pdf](http://qenos.com/internet/home.nsf/(LUIImages)/TG1GenProp/$File/TG1GenProp.pdf)
- [13] Coutinho, Fernanda M. B., Mello, Ivana L., Santa Maria, Luiz C *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. *Polímeros*, 13(1), 01-13. (2003)
- [14] Charvat, Robert A. *Coloring of Plastics: Fundamentals*, 2ª edição. John Wiley & Sons, Inc. (2013)
- [15] Murphy, John. *Additives for Plastics Handbook*, 2ª edição. Elsevier Science Limited, 1-4, (2001).
- [16] Dearmitt, C., Plastics, P. *Particulate-Filled Polymer Composites* Second Edition, 8, (2003).
- [17] De Paoli, M. A. *Degradação e estabilização de Polímeros*. Artliber, (2009).
- [18] Agnelli, J. A. M., Chinelatto, M. A. *Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes – Avanços na sua estabilização*. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. 68, 327-336 (2000).

- [19] Johnson, T. *History of Composites: The Evolution of Lighthweight Composite Materials* (2016). Acedido a 29 de Agosto, em:  
<http://composite.about.com/od/aboutcompositesplastics/a/HistoryofComposites.htm>
- [20] Freire, E., Monteiro, E. E. C., Cyrino, J. C. R. *Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro*. Polímeros Ciência e Tecnologia. (1994).
- [21] Gay, D., Hoa, S. V., Tsai, S. W. *Composite Materials: Design and Applications*. CRC Press LLC, 1, (2003).
- [22] Chung, D. D. L. *Composite Materials: Science and Applications, 2<sup>nd</sup> Edition*. Springer-Verlag London Limited, 1,3, (2010).
- [23] Jr., Callister. W. D. *Materials Science and Engeneering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 16, (2007).
- [24] Katz, H. S., Mileski, J. V. *Handbook of Fillers for Plastics*. Springer Science & Business Media (1987).
- [25] Lima, A. B. T. *Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros*. São Paulo, (2007).
- [26] Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH, 1, (2006).
- [27] Braskem. *Tecnologia do PVC*. 2ª Edição, 15, (2006).
- [28] emasterbatches. *What is Masterbatches*. Acedido a 15 de Julho, em:  
<http://www.emasterbatches.com/WhyPrayag>
- [29] SA, Masterbtch Co, Ltd. *What is Masterbatch?* Acedido a 15 de Julho, em:  
[http://www.chinamasterbatch.com/What\\_is\\_Masterbatch.htm](http://www.chinamasterbatch.com/What_is_Masterbatch.htm)
- [30] Agilcolor. *Masterbatches: Conceitos e Propriedades*. Acedido a 21 de Julho, em:  
[http://www.agilcor.com.br/downloads/masterbatches\\_conceitos\\_propriedades.pdf](http://www.agilcor.com.br/downloads/masterbatches_conceitos_propriedades.pdf)
- [31] Modern Dispersions. *Insights on Dispersion*. Acedido a 21 de Julho, em:  
<http://www.moderndispersions.com/DISPERSION.pdf>
- [32] Clariant. *High Quality Dispersions Agents for Masterbatch*. Acedido a 21 de Julho, em:  
<http://www.clariant.com/en/Corporate>
- [33] Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*. CRC Press LLC, 11, (2000).
- [34] Jr, Giles. H. F., Jr, Wagner. J. R., Mount, E. M. *Extrusion : The Definitive Processing Guide*. William Andrew, Inc, 1,3,5,9, (2005).
- [35] Rauwendaal, C. *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag, Munich, 2, (2013).
- [36] Industrial Extrusion. *Blown Film Extrusion*. Acedido a 3 de Junho, em:  
[http://www.industrialextrusionmachinery.com/plastic\\_extrusion\\_blown\\_film\\_extrusion.html](http://www.industrialextrusionmachinery.com/plastic_extrusion_blown_film_extrusion.html)
- [37] Basso, G. M., Paulin-Filho, P. I., Bretas, R. E. S., Bernardi, A. *Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuições de ramificações curtas*. Polímeros, 16(2), 149-157 (2006)
- [38] Butler, T. I. *Low Density Polyethylene*. Acedido a 13 de Agosto, em:  
<http://blownfilmtch.com/eBooks/Free/LDPE.pdf>

- [39] Butler, T. I. *Film test methods*. Blown Film Tech.
- [40] Hollas, J. M. *Basic Atomic and Molecular Spectroscopy*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Tutorial Chemistry Texts. Vol. 11. (2002).
- [41] Perkin Elmer. *New Technologies in IR and Raman Spectroscopy*. 2007.
- [42] Thermo Nicolet Corporation. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. (2007).
- [43] Shimadzu Corporation. *Analysis of Rubbers by FTIR: Method to Remove Calcium Carbonate in Rubbers*.
- [44] National Institute Standards and Technology. *Calcium Carbonate IR Spectrum*. Acedido a 15 de Julho, em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C471341&Mask=80>
- [45] Gulmine, J.V. et Al. *Polyethylene Caractherization by FTIR*. Polymer Testing, Vol. 21, 5, pag. 557-563. (2002)
- [46] Gonçalves, M. C. *Caracterização Química e Térmica de Materiais*. IST.
- [47] Elleithy, R. H. et Al. *High Density Polyethylene/Micro Calcium Carbonate Composites: A Study of the Morphological, Thermal, and Viscoelastic Properties*. Journal of Applied Polymer Science., Vol. 117, pag 2413-2421 (2010).
- [48] Chafidz, A. et Al. *Atomic Force Microscopy, thermal, viscoelastic and mechanical properties of HDPE/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites*. J Polym Res (2012).
- [49] Rocha, M. C. G., Coutinho, F. M.B., Balke, S. *Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada. de Polipropileno por Extrusão Reativa*. Polímeros Ciência e Tecnologia (1994).
- [50] Fimm Tech. *Melt Flow Rate or Melt Flow Index*. Acedido a 21 de julho, em: <http://www.fimmtech.com/index.php?id=6&subid=30>
- [51] Agilent Technologies. *Cary 630 FTIR Spectrometer*. Acedido a 21 de Julho, em: <http://www.agilent.com/en-us/products/ftir/ftir-benchttop-systems/cary-630-ftir-spectrometer>
- [52] Elleithy, R. et Al. *Different factors affecting the mechanical and thermo-mechanical properties of HDPE reinforced with micro-CaCO<sub>3</sub>*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol 30, 9, 769-780 (2011).





# Anexos

## Anexo I – Resultados do IF dos masterbatches sem e com antioxidante

Nas tabelas A.1 e A.2 apresentam-se os resultados dos valores do Índice de Fluidez dos diferentes Masterbatches sem e com antioxidante, respetivamente.

**Tabela A.1:** Valores do Índice de fluidez dos Masterbatches sem Antioxidante.

IF sem Antioxidante				
Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio Padrão
MB A	1,89	1,97	1,93	0,048
MB B	5,31	5,55	5,43	0,17
MB C	2,032		2,032	-

**Tabela A.2:** Valores do Índice de Fluidez dos Masterbatches com antioxidante.

IF com Antioxidante				
Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio Padrão
MB A	1,45	1,32	1,39	0,094
MB B	5,09	5,38	5,23	0,21
MB C	2,032		2,032	-

## Anexo II – Resultados do Índice de Fluidez do HDPE e dos compósitos HDPE/CaCO<sub>3</sub> a 190°C e 230°C

Nas tabelas A.3 e A.4 do Anexo II apresentam-se os valores obtidos para o IF do HDPE e respectivos compósitos a 190°C.

**Tabela A.3:** Resultados obtidos para o IF do HDPE e respectivos compósitos a 190°C.

<b>Amostra</b>	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>HDPE puro</b>	0,66	0,67	0,67	0,01
<b>10% MB A</b>	0,51	0,53	0,52	0,01
<b>20% MB A</b>	0,43	0,48	0,46	0,03
<b>30% MB A</b>	0,41	0,44	0,42	0,02
<b>10% MB B</b>	0,59	0,60	0,60	0,005
<b>20% MB B</b>	0,53	0,58	0,54	0,02
<b>30% MB B</b>	0,50	0,48	0,49	0,01
<b>10% MB C</b>	0,52	0,60	0,56	0,06
<b>20% MB B</b>	0,49	0,51	0,50	0,02
<b>30% MB C</b>	0,43	0,44	0,44	0,01

**Tabela A.4:** Resultados obtidos para o IF do HDPE e respetivos compósitos a 230°C.

<b>Amostra</b>	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>HDPE puro</b>	1,25	1,39	1,32	0,1
<b>10% MB A</b>	1,13	1,19	1,16	0,04
<b>20% MB A</b>	1,11	1,05	1,08	0,05
<b>30% MB A</b>	0,97	0,99	0,98	0,01
<b>10% MB B</b>	1,21	1,30	1,25	0,06
<b>20% MB B</b>	1,18	1,20	1,19	0,01
<b>30% MB B</b>	1,02	1,25	1,14	0,16
<b>10% MB C</b>	1,25	1,20	1,20	0,005
<b>20% MB B</b>	1,13	1,10	1,12	0,02
<b>30% MB C</b>	1,04	1,09	1,07	0,04

## Anexo III – Resultados obtidos nos ensaios do DSC do HDPE e respectivos compósitos

Nas figuras A.1 a A.20 encontram-se os termogramas de fusão e cristalização do HDPE puro e respectivos compósitos formulados com os diferentes tipos de MB.

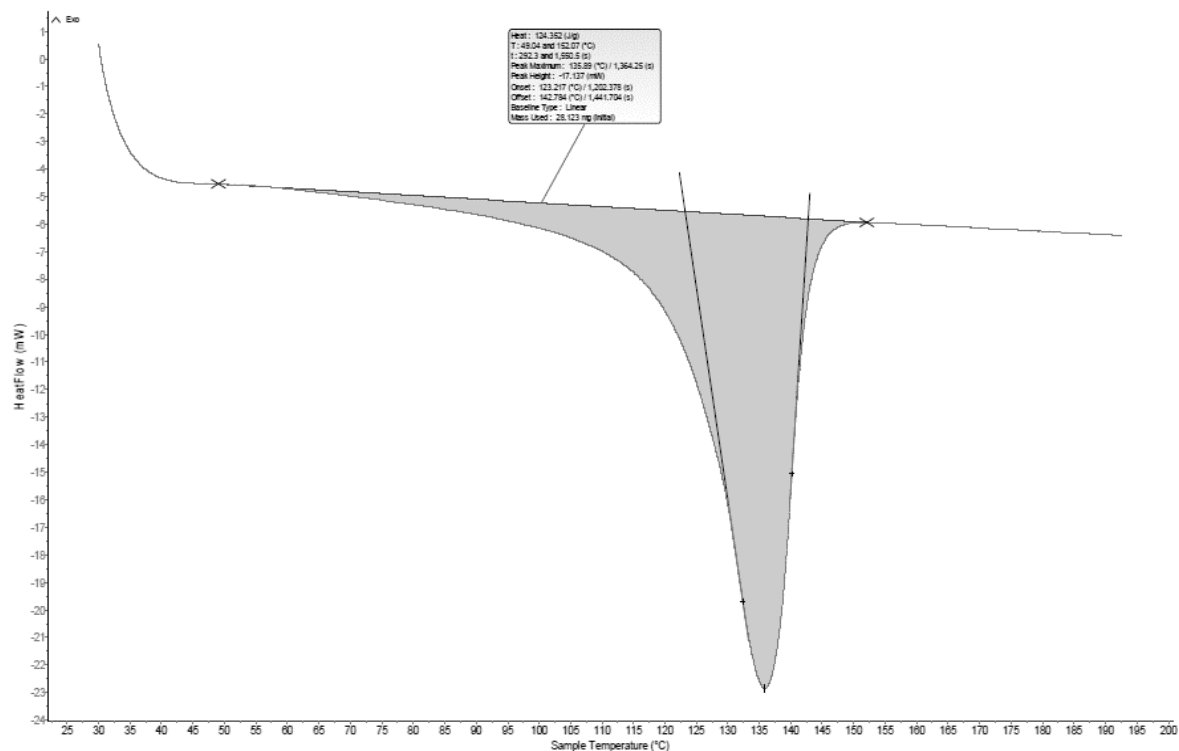


Figura A.1: Termograma de fusão do HDPE puro.

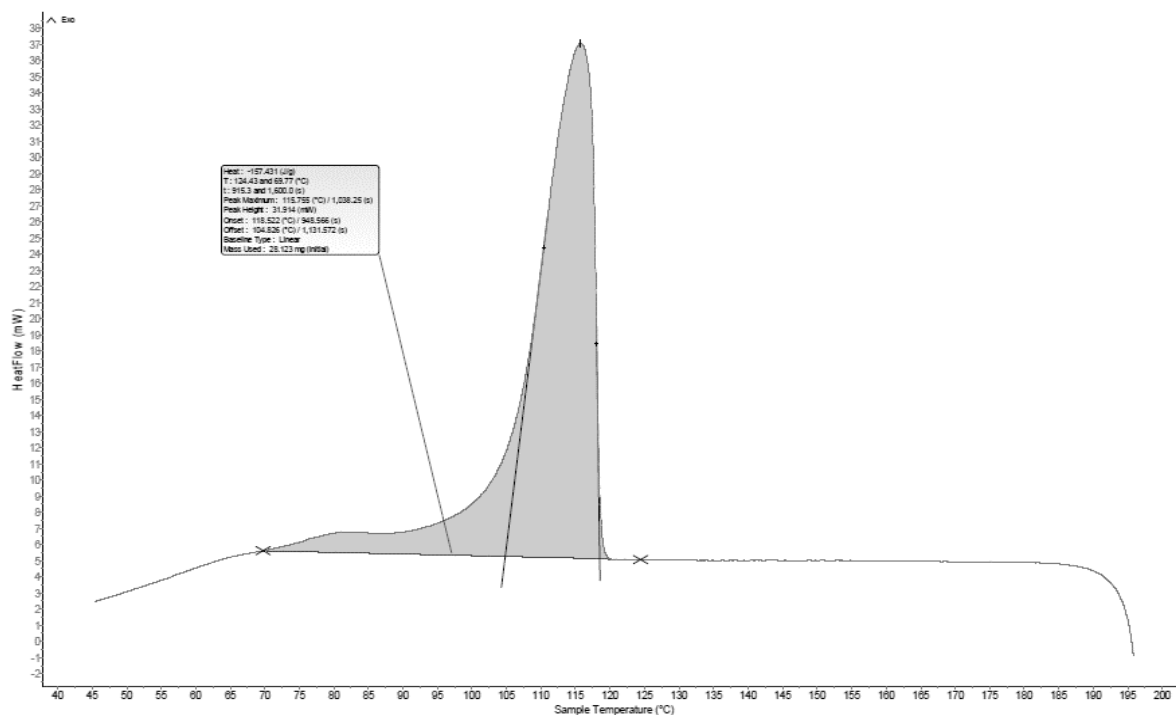
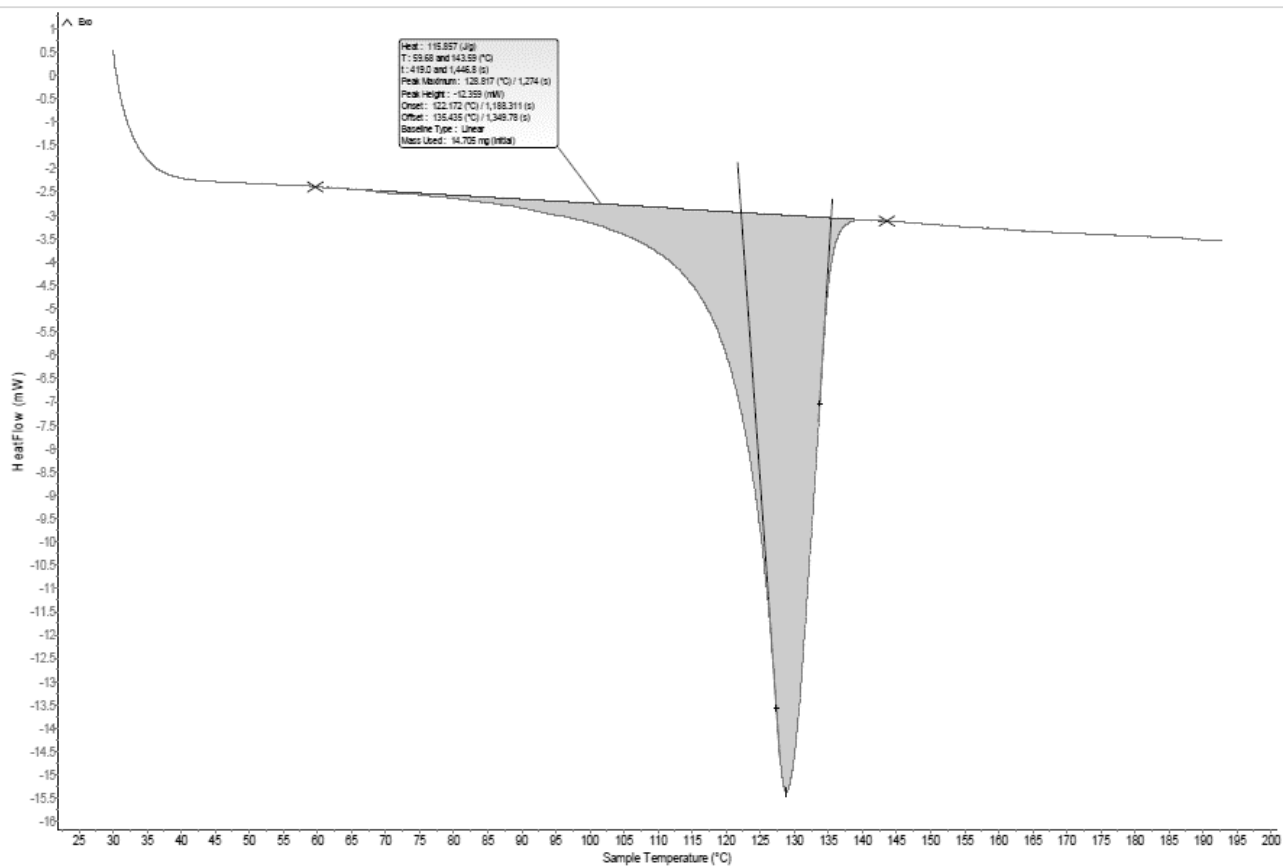
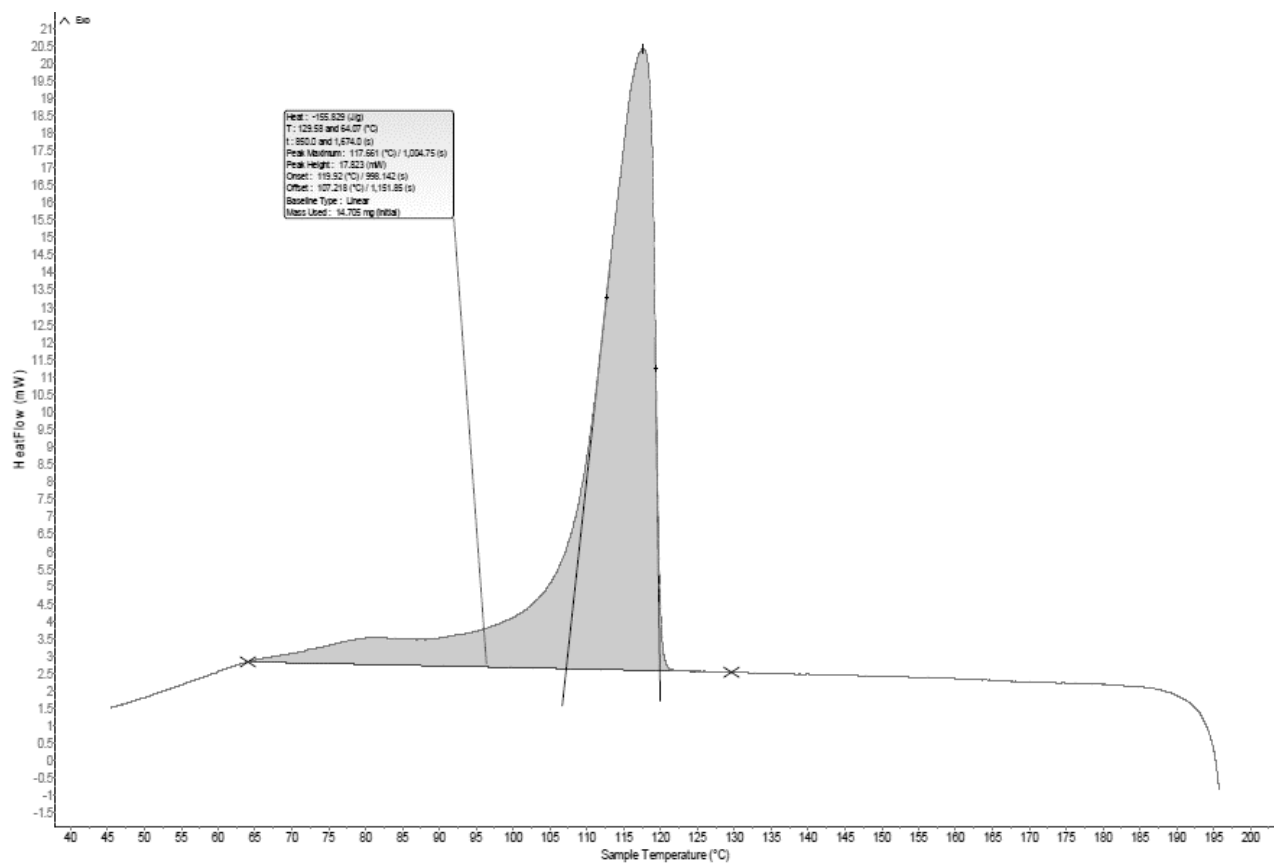


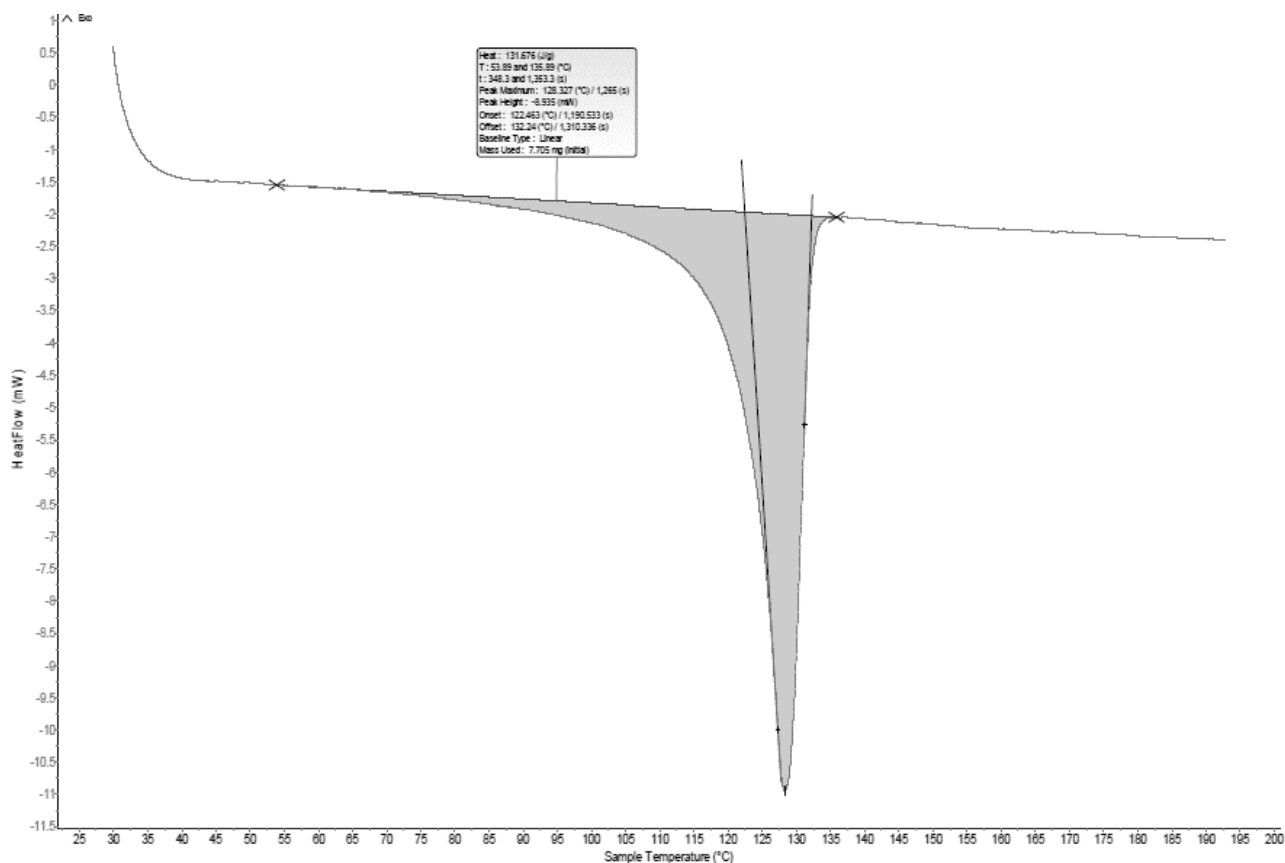
Figura A.2: Termograma de cristalização do HDPE puro.



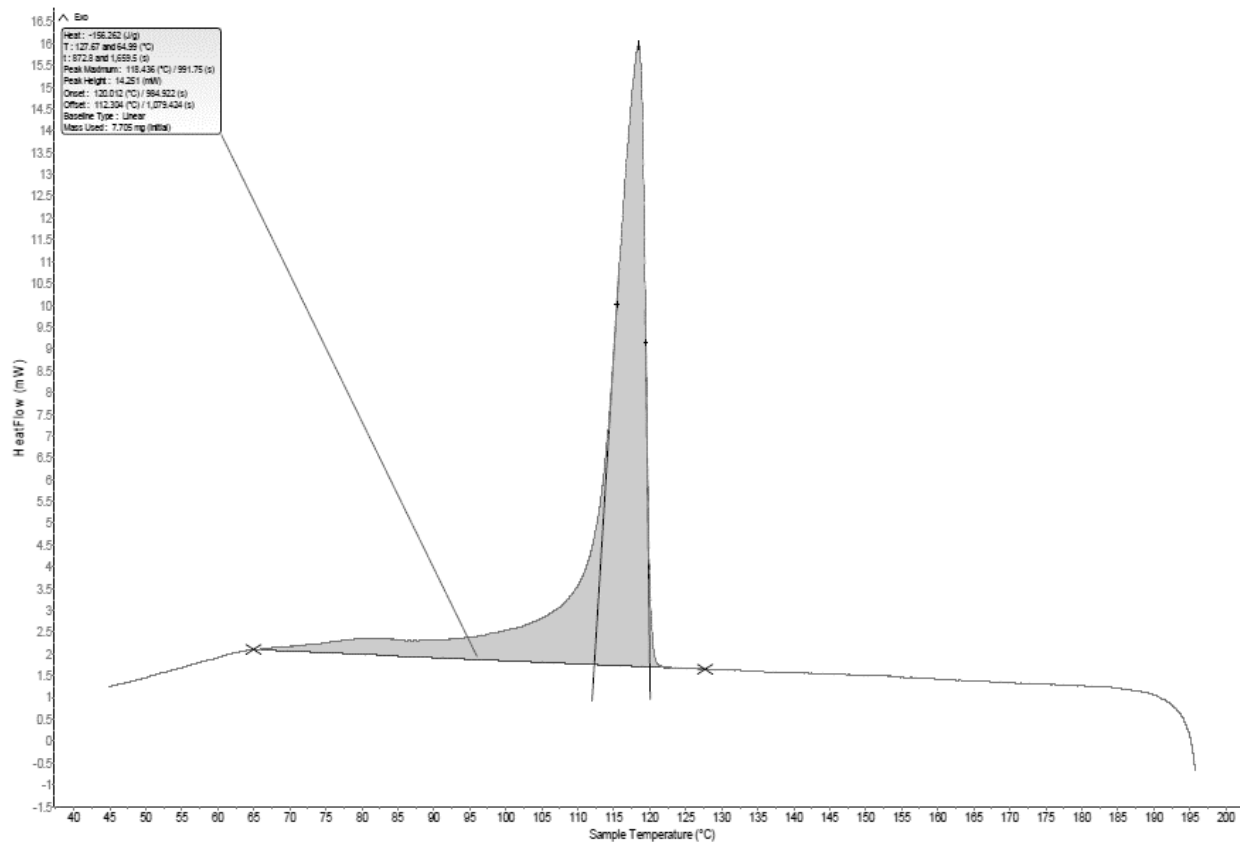
**Figura A.3:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB A.



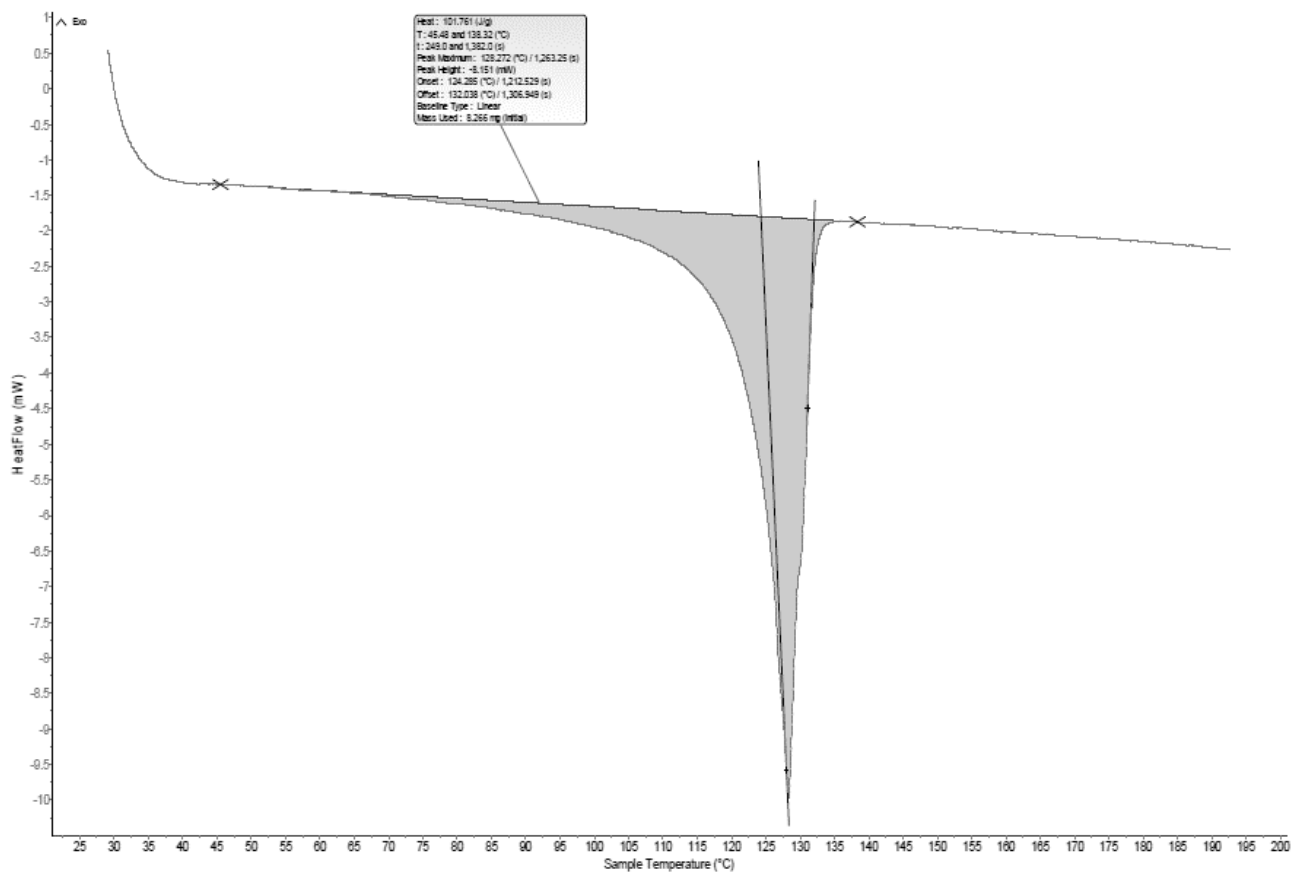
**Figura A.4:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB A.



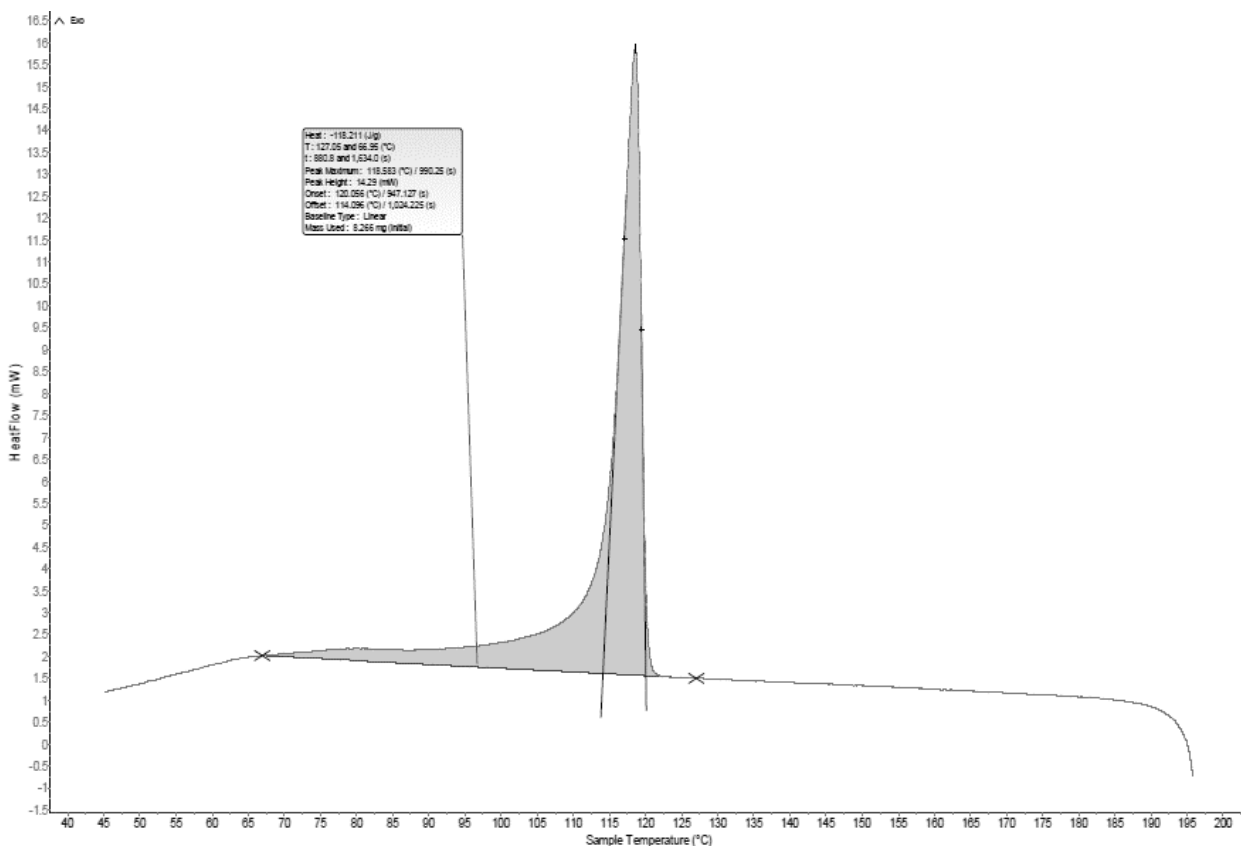
**Figura A.5:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB A.



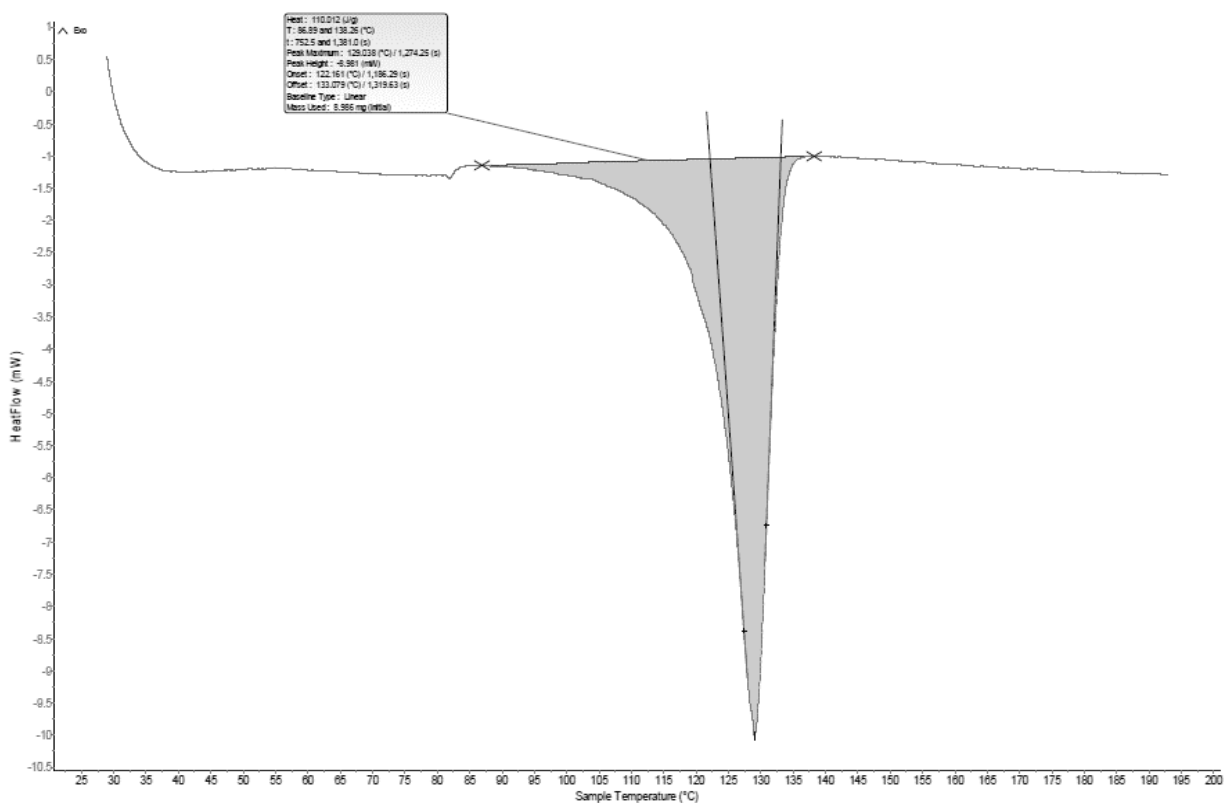
**Figura A.6:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB A.



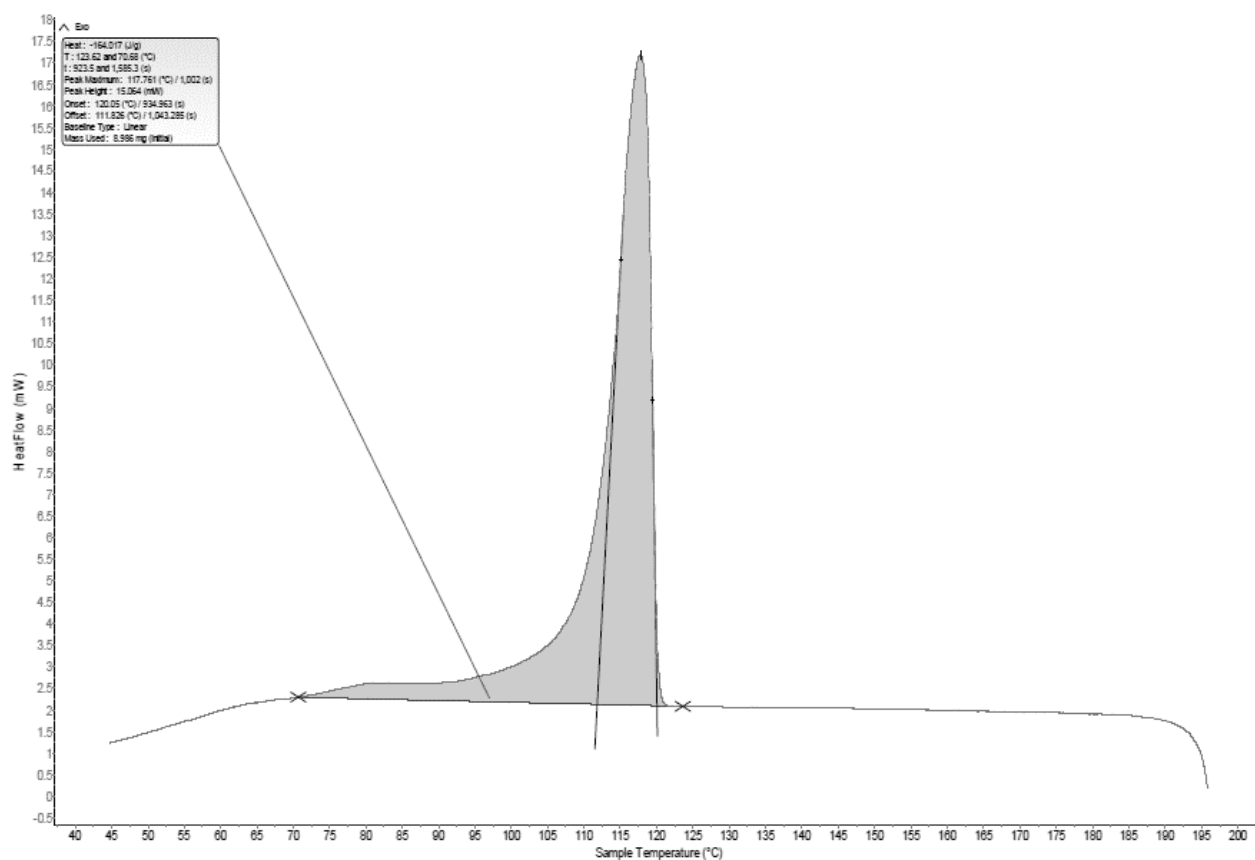
**Figura A.7:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB A.



**Figura A.8:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB A.

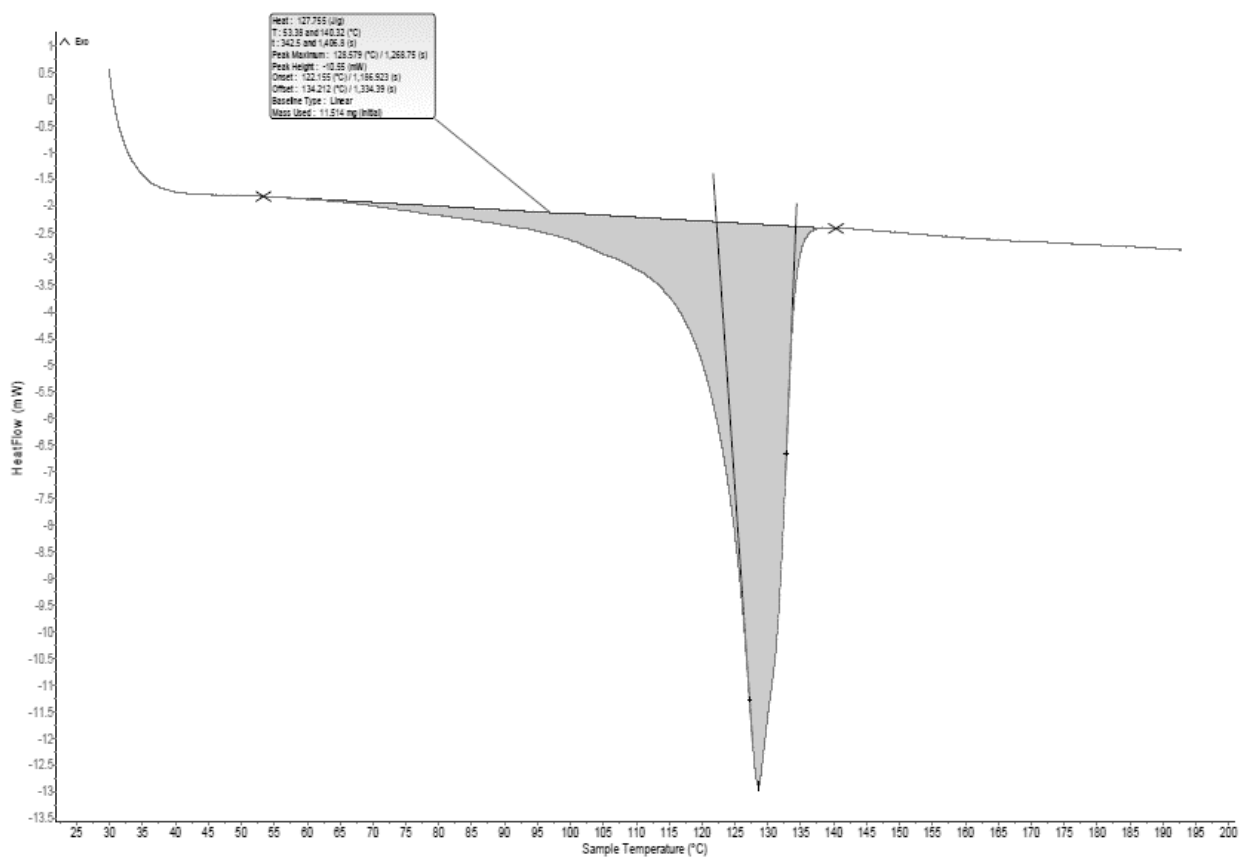


**Figura A.9:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB B.

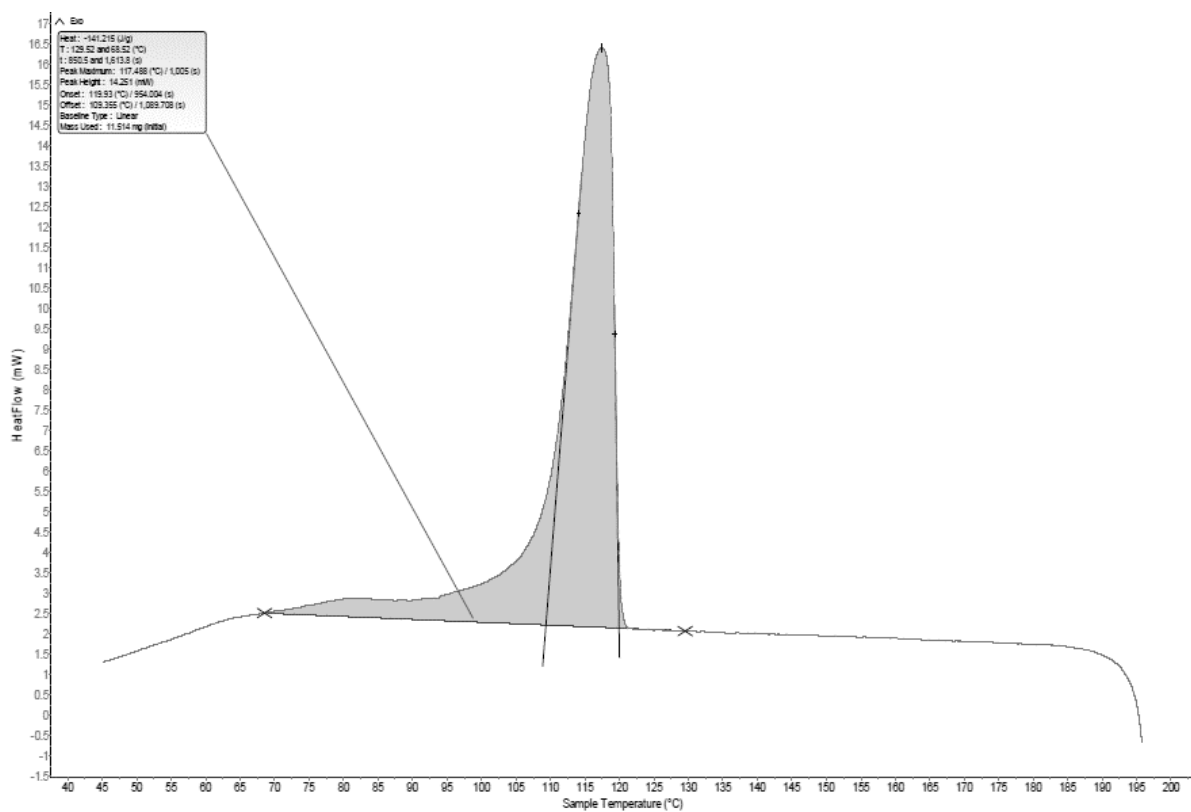


**Figura A.10:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB B.

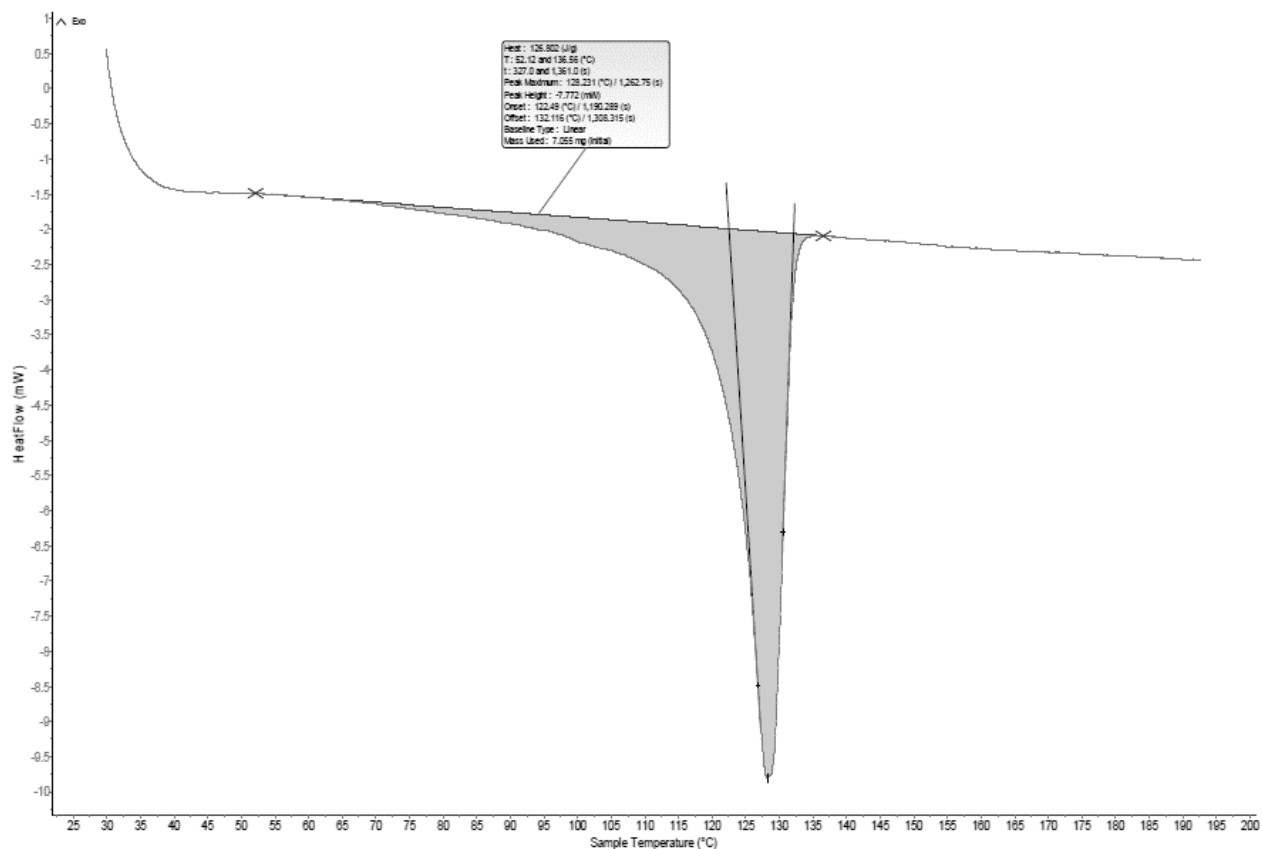




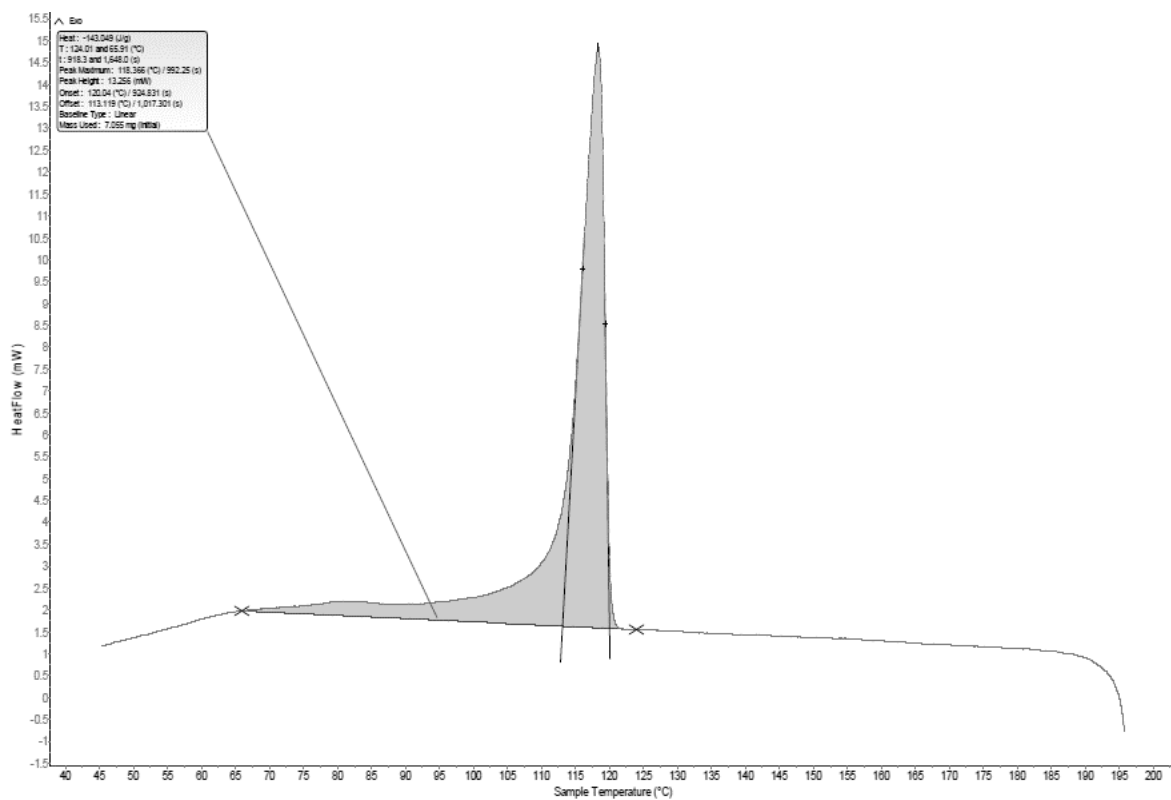
**Figura A.11:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB B.



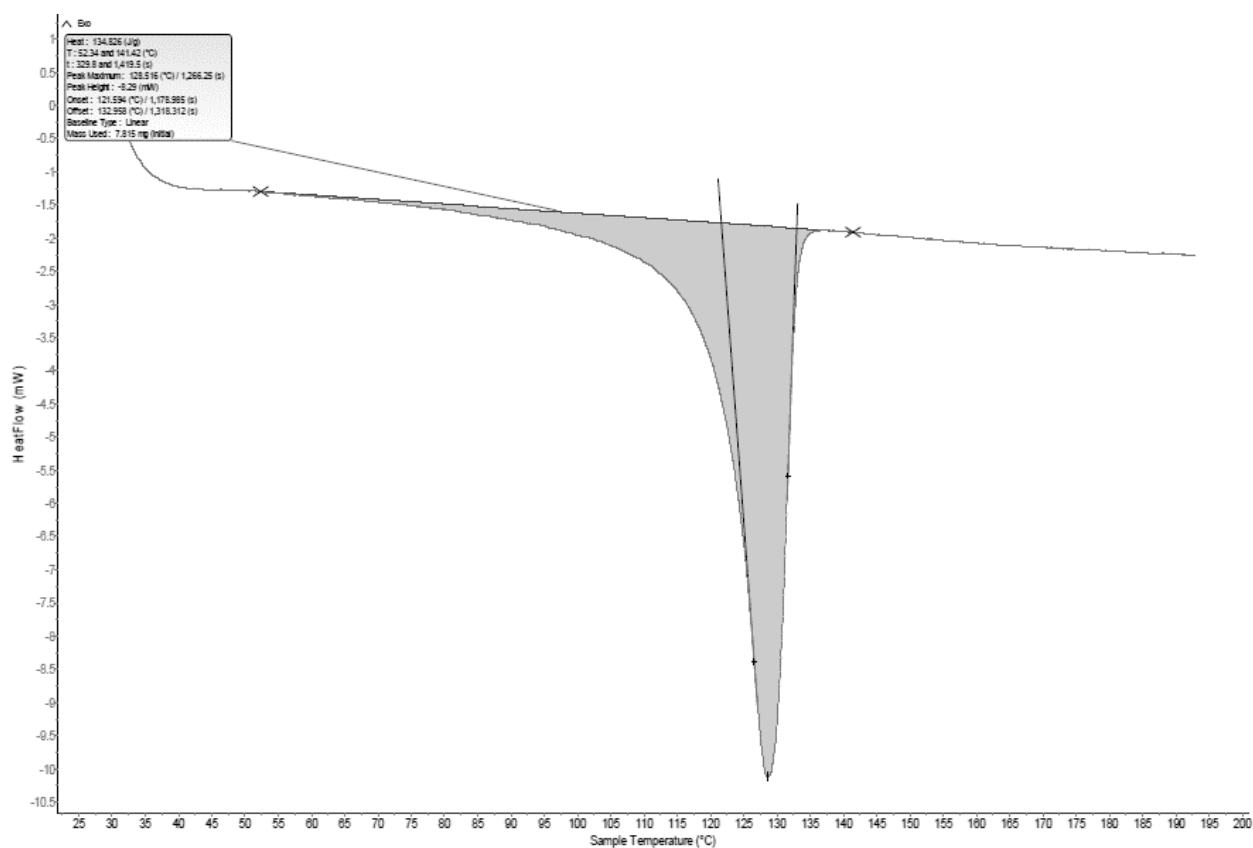
**Figura A.12:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB B.



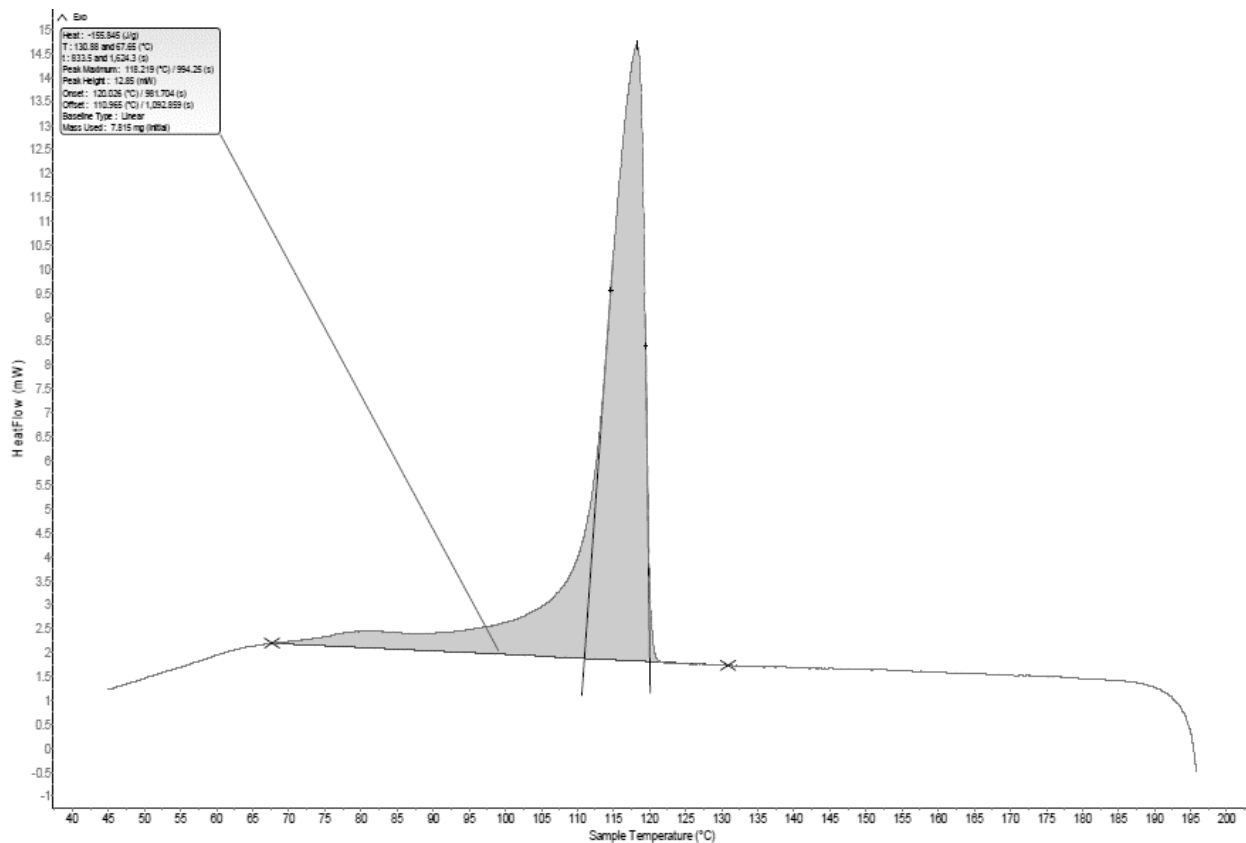
**Figura A.13:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB B.



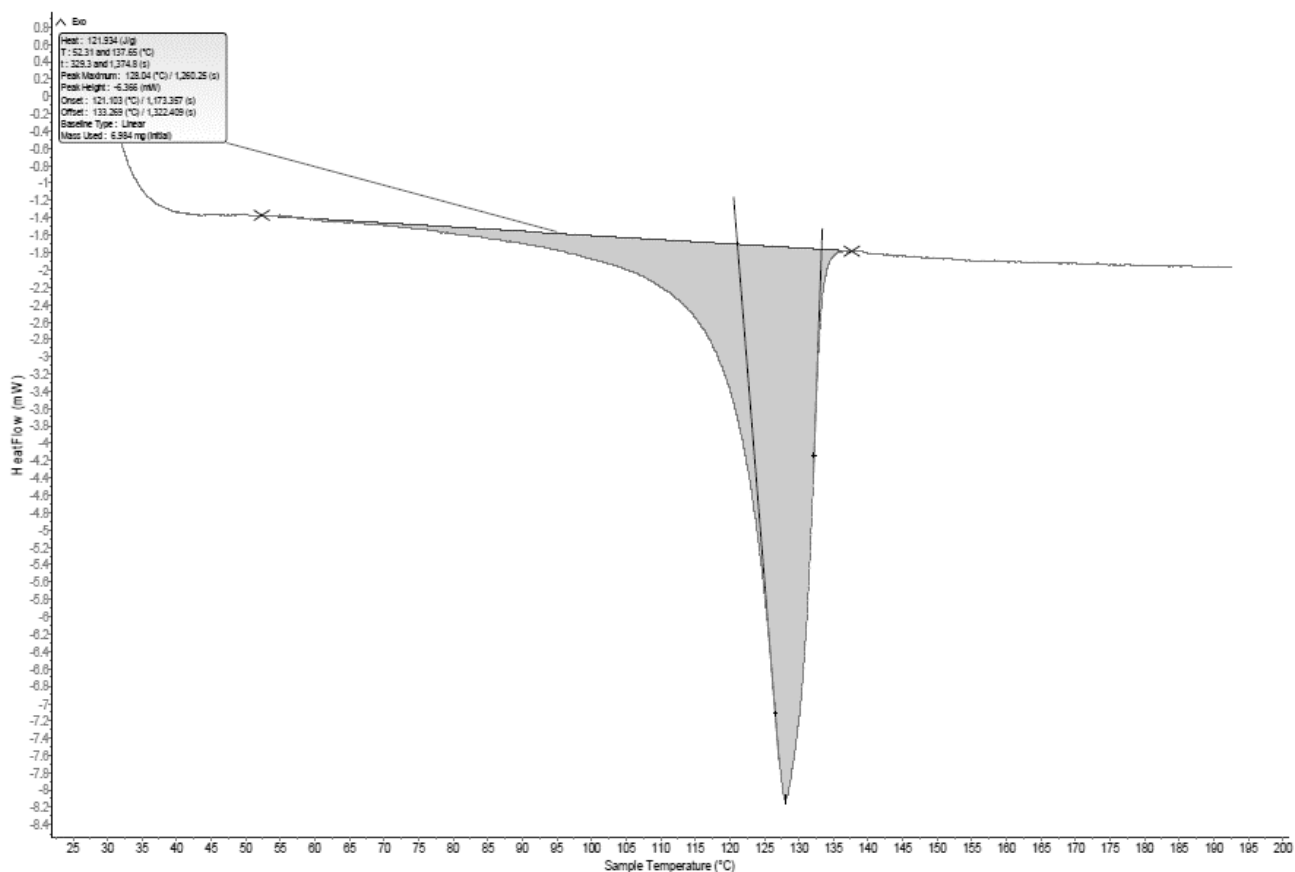
**Figura A.14:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB B.



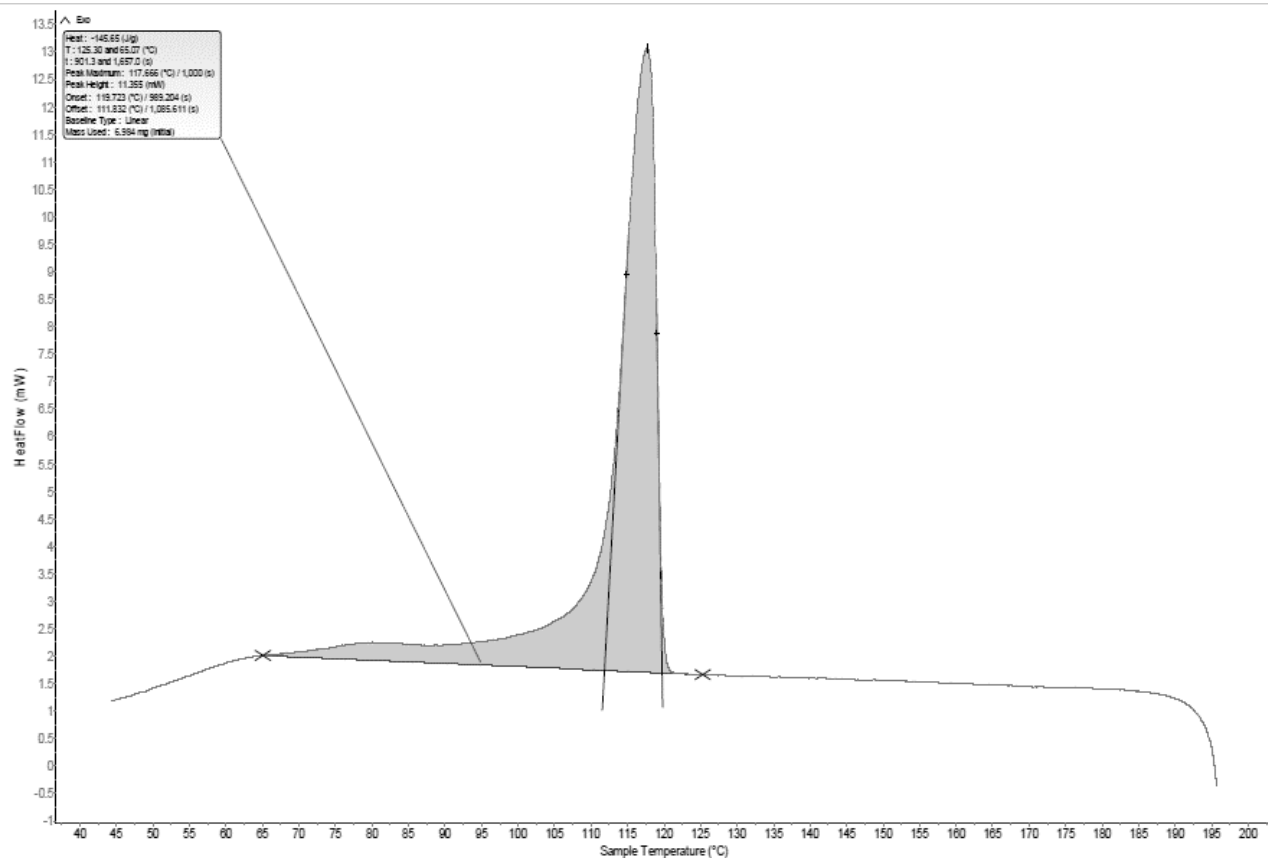
**Figura A.15:** Termogramas de fusão dos compósitos formulados com 10% do MB A.



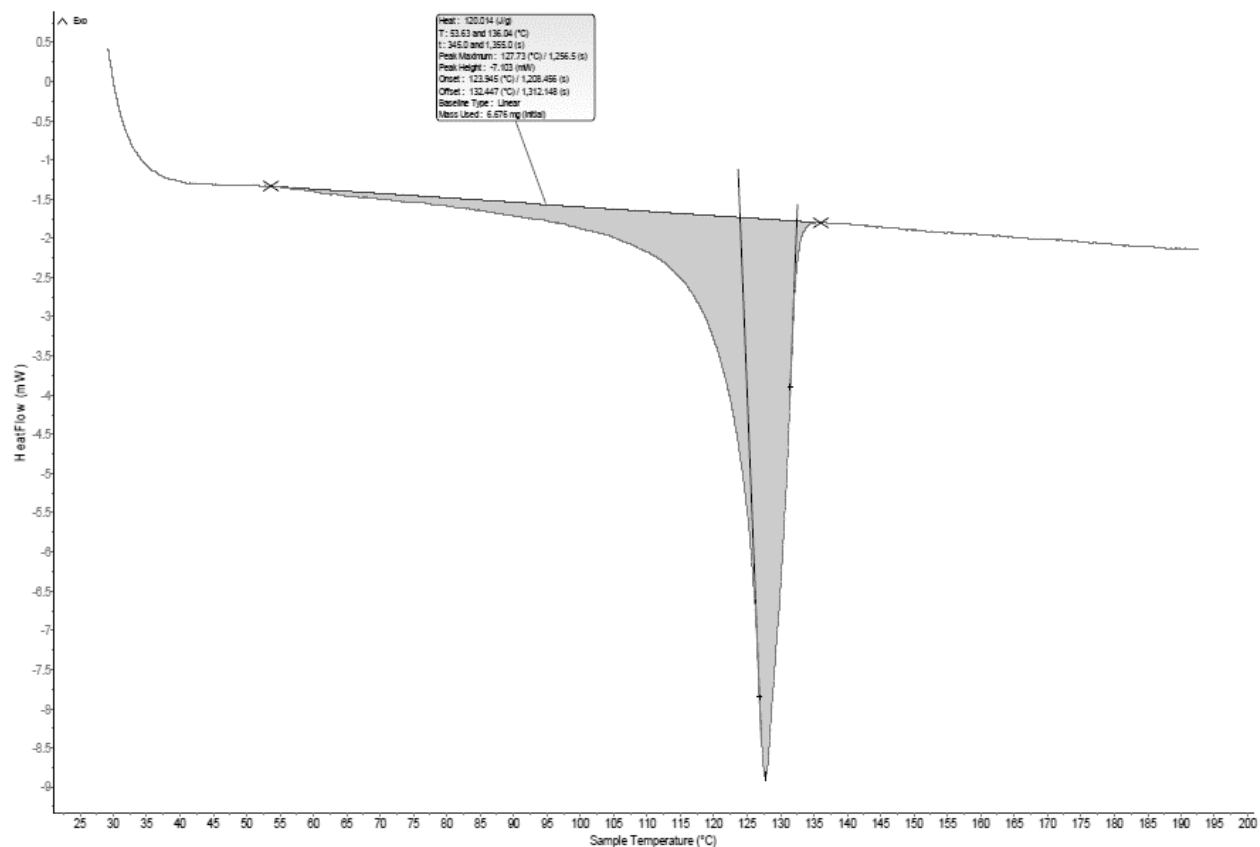
**Figura A.16:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 10% do MB C.



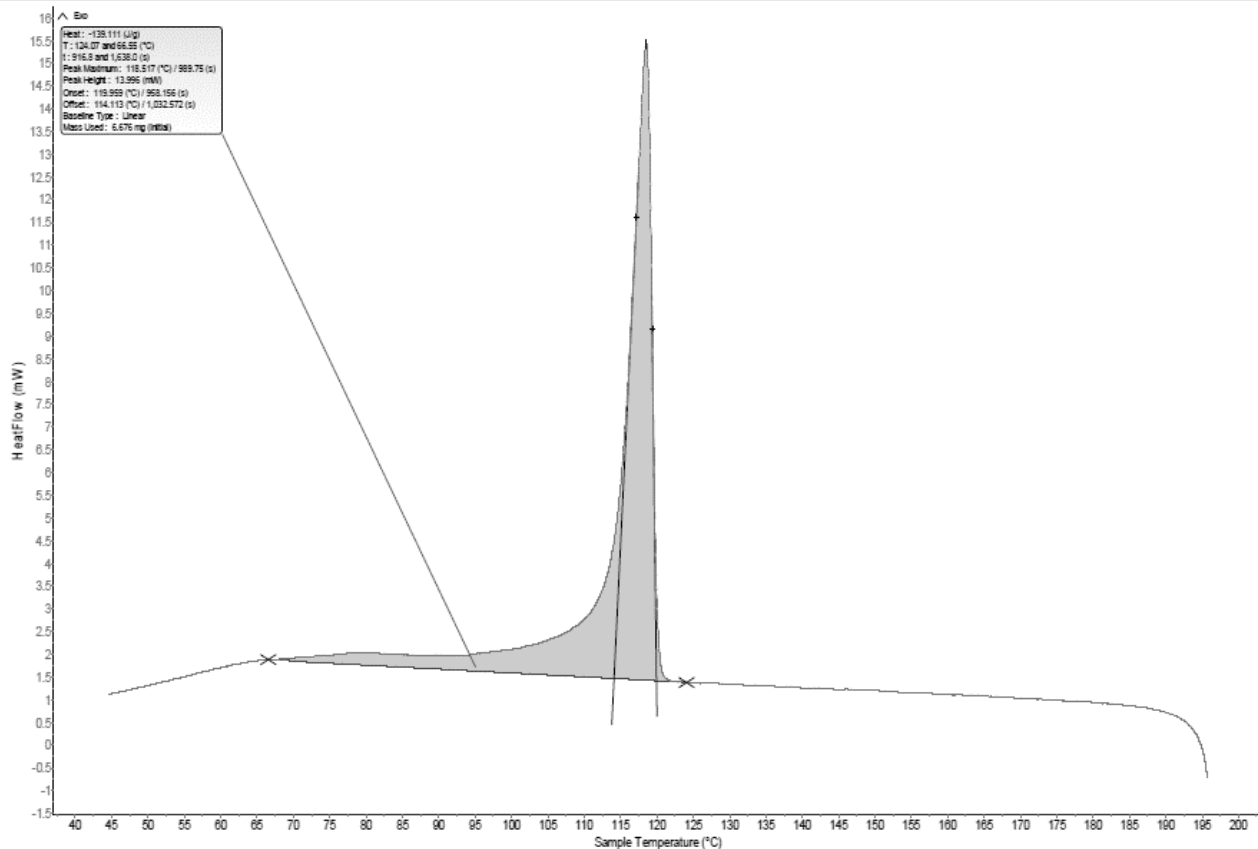
**Figura A.17:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 20% do MB C.



**Figura A.18:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 20% do MB C.



**Figura A.19:** Termograma de fusão dos compósitos formulados com 30% do MB C.



**Figura A.20:** Termograma de cristalização dos compósitos formulados com 30% do MB C.

## Anexo IV – Resultados obtidos para as Propriedades Mecânicas do HDPE puro e respetivos compósitos.

**Tabela A.5:** Valores obtidos para a tensão de rotura, em MPa, para o HDPE e respetivos compósitos na DM.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	41,9	41,9	41,9
10	39,7	35,3	43,1
20	36,7	32,5	46,2
30	34,8	25,0	33,5

**Tabela A.6:** Valores obtidos para a tensão de rotura, em MPa para o HDPE e respetivos compósitos na DT.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	33,2	33,2	33,2
10	32,6	31,9	33,4
20	30,9	28,6	33,8
30	20,4	18,7	21,2

**Tabela A.7:** Valores obtidos para o alongamento na rotura, em %, para o HDPE os respetivos compósitos na MD.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	800,2	800,2	800,2
10	774,6	798,7	780,2
20	751,4	790,6	753,6
30	731,9	708,6	740,3

**Tabela A.8:** Valores obtidos para o alongamento na rotura, em %, para o HDPE os respetivos compósitos na DT.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	729,3	729,3	729,3
10	694,3	711,3	663,8
20	682,0	692,4	651,2
30	648,1	683,2	638,4

**Tabela A.9:** Valores obtidos para a resistência ao rasgamento Elmendorf, em gramas, para o HDPE puro e respectivos compósitos na DM.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	35	35	35
10	122	108	99
20	128	115	104
30	139	123	115

**Tabela A.10:** Valores obtidos para a resistência ao rasgamento Elmendorf, em gramas, para o HDPE puro e respectivos compósitos na DT.

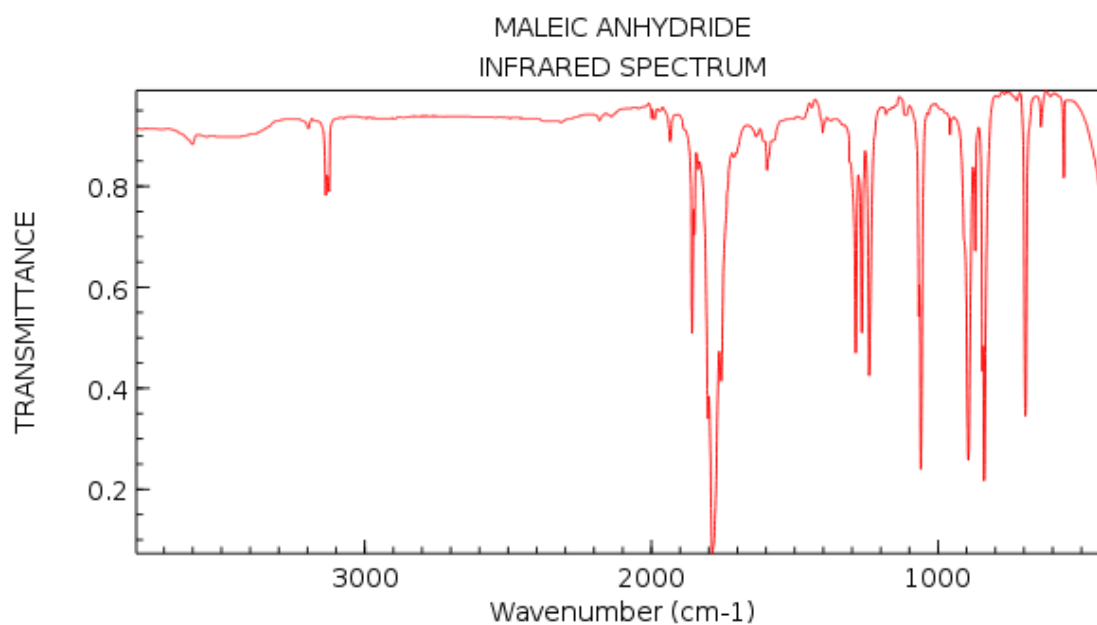
% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	280	280	280
10	293	285	294
20	394	291	320
30	326	314	344

**Tabela A.11:** Valores obtidos para a resistência ao impacto por queda do dardo, em gramas, para o HDPE puro e respectivos compósitos.

% de adição do MB	MB A	MB B	MB C
0	77	77	77
10	85	95	87
20	89	97	91
30	95	98	97

## Anexo V – Espectro IV Anidrido Maleico

Na figura A.21 apresenta-se o espectro do anidrido maleico utilizado para comparar as bandas típicas com as do espectro do MB C.



**Figura A.21:** Espectro do IV do anidrido maleico.